

G. Schröder.
Frankfurt a/M. 1975.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

STATIK UND DYNAMIK VON JAHN-TELLER-INDUZIERTEN
STRUKTURELLEN PHASENÜBERGÄNGEN.
ANTIFERRODISTORTIVE ORDNUNG

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
vorgelegt beim Fachbereich Physik
der
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

Professoren: Herr W. Fohler
Erster Berichterstatter: Herr Dr. H. Thomsen
Zweiter Berichterstatter: Herr Dr. H. J. Jellinek

von
Guntram Schröder
aus Bad Homburg

Frankfurt am Main
Februar 1975

Tag der mündlichen Prüfung: 11. 2. 1975

Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik der
Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/Main

Dekan:	Professor Dr. W. Pohlitz
Erster Berichterstatter:	Professor Dr. H. Thomas
Zweiter Berichterstatter:	Professor Dr. R.J. Jelitto

Tag der mündlichen Prüfung: 11. 4. 1975

INHALTSVERZEICHNIS

I. Einleitung	1
II. Konstruktion des Modells eines Jahn-Teller-Kristalls	
II.1 Jahn-Teller-Effekt des Einzelkomplexes	3
II.2 $S = 1$ Pseudospin-Darstellung	9
II.3 Wechselwirkung	12
III. Statische Eigenschaften	13
III.1 Molekularfeldapproximation	14
III.2 Q_3 -Ordnung	17
III.3 Q_2 -Ordnung	23
IV. Dynamische Eigenschaften	
IV.1 Bewegungsgleichungen in RPA-Näherung	27
IV.2 Q_3 -Ordnung	28
IV.3 Q_2 -Ordnung	36
V. Ankopplung an das elastische Verzerrungsfeld	
V.1 Statik	41
V.2 Dynamik	45
VI. Zusammenfassung	48

I. EINLEITUNG

Der Jahn-Teller-Effekt wurde zum ersten Mal im Jahre 1937 vorhergesagt; die beiden Physiker¹, deren Namen der Effekt trägt, veröffentlichten zu dieser Zeit ein allgemeines Theorem, das sich folgendermassen zusammenfassen lässt: Eine Anordnung von Atomen mit einem bahn-entarteten Elektronenzustand kann nicht stabil sein gegenüber allen Verschiebungen der Atome. Die Ausnahmen hiervon sind die lineare Kette und die zweifache Kramersentartung². Aber erst nach der Entwicklung der Elektronen-Spin-Resonanz gelangen die ersten Nachweise dieses Effekts ab 1952³, den gelungenen Experimenten stand allerdings eine grosse Zahl negativer Versuche gegenüber. Deren Folge waren verstärkte theoretische Untersuchungen des Gebietes. Etwa ab 1960 gelang es dann aufgrund von verbesserten experimentellen Verfahren, den Jahn-Teller-Effekt mit Hilfe von ESR, Neutronen-, Ultraschall- und Mössbauer-Messungen in den verschiedensten Verbindungen nachzuweisen. Eine Übersicht über die Jahn-Teller-Ionen der Übergangsmetall-Gruppe und über theoretische und experimentelle Veröffentlichungen findet sich in den Arbeiten von M.D. Sturge⁴, W. Gebhardt⁵ und F.S. Ham⁶. Eine sehr grosse Anzahl von Hinweisen auf neuere Experimente ist bei R. Englman⁷ zu finden, der die neueren Theorien unter dem Gesichtspunkt zusammenfasst, wie der Jahn-Teller-Effekt auf die verschiedensten Systeme wirkt, die Systeme selbst bleiben dabei im Hintergrund.

Eine Eigenschaft des Jahn-Teller-Effekts ist für uns von besonderem Interesse: Der Jahn-Teller-Effekt kann kollektiv wegen seiner destabilisierenden Wirkung als Ursache struktureller Phasenübergänge auftreten, insbesondere bei Kristallen, die bei Abwesenheit der Elektron-Gitter-Wechselwirkung stabil wären. H. Thomas und K.A. Müller⁸ behandelten die Theorie des Jahn-Teller induzierten Phasenübergangs für den Fall starker Lokalisierung und ferrodistorativer Ordnung, dabei werden Übergänge betrachtet, die mit einer Symmetrieänderung kubisch-tetragonal verbunden sind. In der vorliegenden Arbeit erweitern wir diese Theorie auf den experimentell wichtigen Fall der antiferrodistorativen Ordnung. Dadurch werden hauptsächlich zwei Substanzklassen beschrieben: die mit Jahn-Teller-Ionen der Übergangsgruppe wie Cu^{2+} , Ni^{2+} , Sc^{2+} , Mn^{3+} , Cr^{2+} gebildeten Perowskite und

Spinelle. Unter diesen sind Beispiele sowohl für ferrodistorptive als auch antiferrodistorptive Phasenübergänge zu finden.

In der vorliegenden Arbeit leiten wir zunächst aus der allgemeinen Theorie des Jahn-Teller-Effektes unser Modell eines Jahn-Teller-Kristalls ab. Dazu diskutieren wir in Kapitel II den Jahn-Teller-Effekt eines einzelnen Oktaederkomplexes und beschreiben diesen für unseren Spezialfall starker Lokalisierung durch die $S=1$ Pseudospin-Darstellung. Die Einzelkomplexe werden dann durch eine Wechselwirkung gekoppelt; dadurch entsteht ein System, in dem Jahn-Teller induzierte Phasenübergänge möglich sind. Die statischen Eigenschaften dieses Modell-Kristalles werden in Kapitel III mit Hilfe der Molekularfeld-Approximation für die beiden möglichen antiferrodistorptiven Ordnungen untersucht. In Kapitel IV diskutieren wir nach einer kurzen Einführung der Random-Phase-Approximation die Dynamik der beiden Strukturen. Es schliesst sich die Untersuchung der Ankopplung an das elastische Verzerrungsfeld in Kapitel V an; auch hier werden wieder die statischen und dynamischen Eigenschaften des Modell-Kristalls untersucht. Abschliessend sind in Kapitel VI noch einmal die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst, wobei die Verbindung der Theorie zur experimentellen Situation kurz aufgezeigt wird.

II KONSTRUKTION DES MODELLS FÜR EINEN JAHN-TELLER-KRISTALL

II.1 JAHN-TELLER-EFFEKT DES EINZELKOMPLEXES

In dieser Arbeit wollen wir den einfachsten möglichen Fall des Auftretens des Jahn-Teller-Effektes in kubischer Kristallsymmetrie untersuchen, nämlich einen zweifach entarteten elektronischen Grundzustand. Beispiele hierfür sind unter den Übergangsmetallen zu finden, die eine unaufgefüllte 3d-Schale aufweisen. Ein 5-fach entartetes d-Orbital eines freien Ions spaltet unter der Einwirkung eines kubischen Kristallfeldes auf in ein 2-fach entartetes e- und ein 3-fach entartetes t_2 -Niveau. Bei geeigneter Besetzung setzt sich hieraus ein E-Grundzustand zusammen; z. B. für die d^4 -Konfiguration des freien Cr^{2+} , Mn^{3+} , für die d^7 -Konfiguration von Ni^{3+} , Pt^{3+} oder für die d^9 -Konfiguration des Ni^+ , Cu^{2+} , Ag^{2+} ergibt sich jeweils als Grundzustand in kubischer Kristallsymmetrie ein E-Zustand. Dieses Dublett wird aus den elektronischen Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 mit dem charakteristischen Orbitalverlauf entlang der Koordinatenachsen gebildet (Fig.1).

$$\psi_1(r) = |2z^2 - x^2 - y^2\rangle \quad \psi_2(r) = |15(x^2 - y^2)\rangle$$

Der Jahn-Teller-Effekt hebt diese Entartung auf; die daran beteiligten Normalkoordinaten des oktaedrischen Komplexes sind Q_3 und Q_2 (Fig.2), die dieselbe Symmetrie aufweisen wie die elektronischen Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 . Die Energie eines solchen Komplexes wird durch den effektiven Hamilton-Operator

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_k \frac{p_k^2}{2M_k} + V(r, Q)$$

gegeben, in dem nur die uns interessierenden Elektronen berücksichtigt werden. $\underline{r}_i$ und $\underline{p}_i$ sind die Koordinaten bzw. die Impulse der Elektronen, $\underline{Q}$ und $\underline{P}$ Normalkoordinate und dazu konjugierter Impuls des Komplexes. Die Eigenfunktionen dieses Hamiltonoperators, die vibronischen Funktionen, setzen sich zusammen aus Anteilen von elektronischen Funktionen ψ und von Kernfunktionen ϕ , den ionischen Schwingungsfunktionen der Liganden; der zugehörige Hilbertraum ist das direkte Produkt aus den Funktionenräumen der Elektronen-Wellenfunktionen und der Liganden-Kernfunktionen. Beschränken wir uns auf den Teil des elektronischen Hilbertraumes mit der Basis ψ_1, ψ_2 , d.h. alle anderen elektronischen Niveaus haben sehr viel grössere Energien als die Jahn-Teller-Aufspaltung des E-Grundzustands, so dürfen wir die vibronische Funktion

in Pseudospinorform schreiben als

$$\Psi(\underline{r}, Q) = (\phi_1, \phi_2) \equiv \phi_1(Q) \psi_1(\underline{r}) + \phi_2(Q) \psi_2(\underline{r}),$$

wobei wir als Basis die oben definierten elektronischen Funktionen benutzen wollen. In derselben Basis hat der Hamiltonian H die auf (ϕ_1, ϕ_2) wirkende Matrixdarstellung

$$H = \sum_{\underline{r}} \frac{p^2}{2m} + \begin{pmatrix} \langle \psi_1 | \frac{p^2}{2m} + V | \psi_1 \rangle & \langle \psi_1 | V | \psi_2 \rangle \\ \langle \psi_2 | V | \psi_1 \rangle & \langle \psi_2 | \frac{p^2}{2m} + V | \psi_2 \rangle \end{pmatrix}.$$

Die kinetischen Anteile der Nebendiagonalelemente entfallen dabei wegen der Orthogonalität der $|\psi_i\rangle$. Benutzen wir noch die Symmetrie der Matrixelemente bezüglich der Vertauschung von bra und ket, so können wir schreiben

$$H = \left(\sum_{\underline{r}} \frac{p^2}{2m} + V_1(Q) \right) \underline{1} + V_2(Q) \underline{\sigma}_1 + V_3(Q) \underline{\sigma}_3$$

mit $V_1(Q) = \frac{1}{2} [\langle \psi_1 | \frac{p^2}{2m} + V(\underline{r}, Q) | \psi_1 \rangle + \langle \psi_2 | \frac{p^2}{2m} + V(\underline{r}, Q) | \psi_2 \rangle]$

$$V_2(Q) = \langle \psi_1 | V(\underline{r}, Q) | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | V(\underline{r}, Q) | \psi_1 \rangle$$

$$V_3(Q) = \frac{1}{2} [\langle \psi_1 | V(\underline{r}, Q) | \psi_1 \rangle - \langle \psi_2 | V(\underline{r}, Q) | \psi_2 \rangle].$$

Das unter den Symmetrioperationen der kubischen Gruppe invariante Potential V lässt sich in eine Summe von Termen zerlegen, die sich wie die irreduziblen Darstellungen der kubischen Gruppe transformieren.

$$V(\underline{r}, Q) = \sum_{\underline{r}} V_{\underline{r}}^{\delta}(Q) \psi_{\underline{r}}^{\delta}(\underline{r})$$

Dabei haben wir das gesamte Potential als Produkt zweier Anteile geschrieben, die jeweils von den Kernkoordinaten Q bzw. den elektronischen Koordinaten $\underline{r}$ abhängen. Da wir Matrixelemente des Potentials mit den Basisfunktionen der 2-dimensionalen E-Darstellung berechnen wollen und nach dem Matrix-Element-Theorem der Gruppentheorie wegen $[E]^2 = A \oplus E$ nur Potentialanteile mit A- und E-Symmetrie nichtverschwindende Werte haben, brauchen wir in der Potentialentwicklung nur Terme mit A- und E-Symmetrie zu berücksichtigen.

$$V(\underline{r}, Q) = \sum_{\substack{\underline{r} \\ \gamma_{\underline{r}} = A, E}} V_{\underline{r}}^{\delta}(Q) \psi_{\underline{r}}^{\delta}(\underline{r})$$

Jetzt können wir mit Hilfe des Wigner-Eckart-Theorems noch Beziehungen zwischen den Matrixelementen des Hamiltonian aufstellen. Dieses Theorem führt alle Matrixelemente, die mit einer Funktion von bestimmter Symmetrie in einem Funktionenraum gebildet werden, mit Hilfe einer Art symmetrisierter Clebsch-Gordan-Koeffizienten, den tabellierten V -Koeffizienten, auf ein reduziertes Matrixelement zurück:

$$\langle a_\alpha | g_\beta | a'_\alpha \rangle = V \begin{pmatrix} a & a' & b \\ \alpha & \alpha' & \beta \end{pmatrix} \langle a || g || a' \rangle$$

Dabei darf für gerade Produkte in V vertauscht werden. Für uns sind nur zwei Arten von V -Koeffizienten von Interesse. Die mit dem sich wie A_1 transformierenden Potentialterm gebildeten Koeffizienten haben die Form

$$V \begin{pmatrix} E & E & A_1 \\ \alpha & \beta & 1 \end{pmatrix} = (12)^{-1} \delta_{\alpha\beta},$$

wobei die Basisfunktion von A_1 mit 1 bezeichnet ist.

Die Koeffizienten für die mit E -Potentialtermen gebildeten Matrixelemente sind aus der nebenstehenden Tabelle zu entnehmen. Wenden wir dieses Theorem jetzt auf die Matrixelemente von H an, so ergibt sich

E	E	E	V
3	3	3	$-\frac{1}{2}$
3	2	2	$\frac{1}{2}$
2	3	2	$\frac{1}{2}$
2	2	3	$\frac{1}{2}$

$$V_1(Q) = \langle \psi_1 | \frac{p^2}{2m} + \sum V_A(Q) \psi_A(r) | \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | \dots | \psi_2 \rangle$$

$$V_2(Q) = -V_E^{(2)}(Q) \langle \psi_1 | \psi_E^{(2)} | \psi_1 \rangle$$

$$V_3(Q) = V_E^{(3)}(Q) \langle \psi_1 | \psi_E^{(3)} | \psi_1 \rangle.$$

Wir können hieraus entnehmen, dass $V_1(Q)$ invariant gegenüber den Symmetrieoperationen der kubischen Gruppe ist. $V_3(Q)$ bzw. $-V_2(Q)$ transformiert sich dagegen wie Q_3 bzw. Q_2 selbst. Nach diesen Überlegungen wenden wir das Wigner-Eckart-Theorem noch einmal an, diesmal auf die Taylorreihenentwicklung des Potentials $V(\underline{r}, Q_3, Q_2)$ um den Punkt $\underline{Q} = (Q_3, Q_2) = 0$

$$V(\underline{r}, \underline{Q}) = V(\underline{r}, 0) + \partial V / \partial \underline{Q} \cdot \underline{Q} + (\partial^2 V / \partial \underline{Q} \partial \underline{Q}) \underline{Q} \cdot \underline{Q} + (\partial^3 V / \partial \underline{Q} \partial \underline{Q} \partial \underline{Q}) \underline{Q} \cdot \underline{Q} \cdot \underline{Q}$$

und bestimmen die Anteile $V_1(\underline{Q})$, $V_2(\underline{Q})$ und $V_3(\underline{Q})$ bis zur 3. Ordnung in $\underline{Q}$, wobei der Nullpunkt in $V(\underline{r}, \underline{Q})$ gelegt wurde. Mit der Schreibweise $\psi_1 = |3\rangle$ und $\psi_2 = |2\rangle$ erhalten wir für die erste Ordnung in $\underline{Q} = (Q_3, Q_2)$, da $\underline{Q}$ und die Ableitung des Potentials nach $\underline{Q}$ dieselbe Symmetrie besitzen

$$\langle i | \partial V / \partial Q_\alpha | j \rangle = V \begin{pmatrix} E & E & E \\ i & j & \alpha \end{pmatrix} A.$$

A ist das reduzierte Matrixelement. Daraus folgt für die vollständigen Matrixelemente

$$Q_3 \langle i | \partial V / \partial Q_3 | j \rangle = A Q_3 \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$Q_2 \langle i | \partial V / \partial Q_2 | j \rangle = A Q_2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}.$$

Zur Bestimmung der Potentialanteile zweiter Ordnung können wir die Symmetrie von QQ ermitteln; dieselbe Betrachtung gilt dann für $\frac{\partial^2 V}{\partial \underline{Q} \partial \underline{Q}}$. Da $\underline{Q}$ zur E -Darstellung gehört, ist die Darstellung von QQ das Produkt $E \times E$. Für diese Produkte gilt

$$(A^a \times B^b)_\gamma^r = \lambda(r) \sum_{\alpha \in a, \beta \in b} V \begin{pmatrix} a & b & r \\ \alpha & \beta & \gamma \end{pmatrix} A_\alpha^a B_\beta^b,$$

wobei $\lambda(\Gamma)$ der Grad der Darstellung ist. Für unseren Spezialfall der Bildung der Matrixelemente mit Funktionen der E-Symmetrie gilt $A_\alpha^a = B_\rho^b = Q_\alpha^\epsilon$, $\alpha=3,2$; damit vereinfacht sich die Rechenregel zu

$$(\underline{Q} \cdot \underline{Q})_{\Gamma}^\Gamma = \lambda(\Gamma)^{1/2} \sum_{\alpha, \rho \in \epsilon} V(\alpha \rho \epsilon) Q_\alpha Q_\rho.$$

Auf $\underline{Q} \cdot \underline{Q}$ angewendet, erhalten wir als Beitrag mit der Symmetrie A_1

$$(\underline{Q} \cdot \underline{Q})_{A_1}^{A_1} = \sum_{\alpha, \rho} V(\alpha \rho A_1) Q_\alpha Q_\rho = 2^{1/2} \sum_{\alpha, \rho} Q_\alpha Q_\rho \delta_{\alpha, \rho} = 2^{1/2} (Q_3^2 + Q_2^2).$$

Zur Symmetrie E_3 ergibt sich

$$(\underline{Q} \cdot \underline{Q})_{E_3}^{E_3} = 2^{1/2} \sum V(\alpha \rho E_3) Q_\alpha Q_\rho = -\sqrt{2} (Q_3^2 - Q_2^2).$$

Zur Symmetrie E_2 ergibt sich

$$(\underline{Q} \cdot \underline{Q})_{E_2}^{E_2} = 2^{1/2} \sum V(\alpha \rho E_2) Q_\alpha Q_\rho = \sqrt{2} Q_3 Q_2.$$

Mit Hilfe dieser Ergebnisse berechnen wir jetzt die Matrixelement-Anteile zweiter Ordnung.

$$\begin{aligned} (Q_3^2 + Q_2^2) \langle i | \partial^2 V / \partial Q_3 \partial Q_2 | j \rangle &= C (Q_3^2 + Q_2^2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \\ - (Q_3^2 - Q_2^2) \langle i | \partial V / \partial Q_3 \partial Q_2 | j \rangle &= A_3 (Q_3^2 + Q_2^2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \\ 2 Q_3 Q_2 \langle i | \partial V / \partial Q_3 \partial Q_2 | j \rangle &= A_3 Q_3 Q_2 \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

Auch auf die Matrixelemente 3. Ordnung in $\underline{Q}$ ist unser Theorem anwendbar. Es gilt

$$\begin{aligned} ((\underline{Q} \cdot \underline{Q})_{E_3}^{E_3} \cdot Q_{A_1}^{A_1})_{A_1}^{A_1} &= -2^{1/2} (Q_3^2 - Q_2^2) Q_3 V(\epsilon \epsilon A_1) = -(Q_3^2 - Q_2^2) / 2 \\ ((\underline{Q} \cdot \underline{Q})_{E_2}^{E_2} \cdot Q_{A_1}^{A_1})_{A_1}^{A_1} &= \sqrt{2} Q_3 Q_2 Q_2 V(\epsilon \epsilon A_1) = Q_3 Q_2^2. \end{aligned}$$

Damit erhalten wir als Potentialbeitrag 3. Ordnung in $\underline{Q}$ zur Symmetrie A_1

$$-\frac{1}{2} (Q_3^2 - 3Q_2^2) Q_3 \langle i | \partial^3 V / \partial Q_3 \partial Q_3 \partial Q_2 | j \rangle = B_3 (Q_3^3 - 3Q_3 Q_2^2) \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Insgesamt ergibt sich aus dieser Überlegung, wenn wir noch die Transformation auf ebene Polarkoordinaten ϱ, θ vornehmen

$$\begin{aligned} V_1 &= \frac{1}{2} \Omega^2 (Q_3^2 + Q_2^2) + B_3 (Q_3^3 - 3Q_3 Q_2^2) = \frac{1}{2} \Omega^2 \varrho^2 + B_3 \varrho^3 \cos 3\theta \\ V_2 &= A Q_2 - 2A_3 Q_3 Q_2 = A \varrho \sin \theta - A_3 \varrho^2 \sin 2\theta \\ V_3 &= A Q_3 + A_3 (Q_3^2 - Q_2^2) = A \varrho \cos \theta + A_3 \varrho^2 \cos 2\theta. \end{aligned}$$

Das Potential V_1 alleine ist das eines 2-dimensionalen Oszillators mit der harmonischen Frequenz Ω und einer Anharmonizität 3. Ordnung. Nimmt man die linearen Anteile von V_3 und V_2 zu dem harmonischen Anteil von V_1 dazu, so ergibt sich nach Diagonalisierung der 'Mexikanische Hut' als Ausdruck des linearen Jahn-Teller-Effektes (Fig. 3). Die zugehörige Energie ist gegeben durch

$$E = \pm A_3 + \frac{1}{2} \Omega^2 \varrho^2,$$

dazu gehören die Elektronenzustände

$$\varphi_1(\tau, Q) = \psi_1(\tau) \cos \theta/2 + \psi_2(\tau) \sin \theta/2$$

$$\varphi_2(\tau, Q) = \psi_1(\tau) \sin \theta/2 - \psi_2(\tau) \cos \theta/2.$$

Eine charakteristische Grösse ist die Tiefe des Potentials beim Minimum

$$E = -E_0 = -\frac{1}{2} A g_0 = \frac{1}{2} \Omega^2 g_0^2, \quad g_0 = A/\Omega^2.$$

Diese Jahn-Teller-Energie ist ein Mass für den Trend des Komplexes zum verzerrten Zustand und ist die Grundlage des Jahn-Teller induzierten Phasenüberganges. Eine andere Grösse, das Verhältnis von Destabilisierungsenergie E_0 und Nullpunktsenergie $\frac{1}{2} \hbar \Omega$ der ionischen Schwingung, ist wichtig für die Dynamik des Systems. Wir wollen uns im weiteren mit dem Fall

$$E_0 \gg \frac{1}{2} \hbar \Omega$$

der starken Lokalisierung befassen. Dies ist gleichwertig mit der Bedingung, dass die vibronische Funktion nur den elektron. Anteil φ_1 enthält und in der Radialrichtung bei g_0 stark konzentriert ist, während in der Ringrichtung eine freie Rotatorschwingung vorliegt. Dementsprechend können die tiefsten vibronischen Zustände beschrieben werden durch die Wellenfunktion

$$\Psi(\tau, Q) = X(Q) \varphi_1(\tau, Q) = X(Q) (\cos \theta/2, \sin \theta/2),$$

wobei die ionische Funktion $X(Q)$ geschrieben werden kann als

$$X(Q) = X_n(g-g_0) e^{im\theta}$$

mit den Eigenwerten

$$E(n, m) = n \hbar \omega + \frac{\hbar^2}{2 g_0^2} m^2.$$

Hier muss noch gesagt werden, dass im Gegensatz zu einem normalen Rotator die Azimutal-Quantenzahl m halbzahlig ist; dies ist eine Folge des Vorzeichenwechsels von φ_1 bei Drehung um 2π , da die Gesamtwellenfunktion, die vibronische Wellenfunktion, bei der vollen Drehung in sich selbst übergehen muss. Die wesentlichste Konsequenz aus dieser Tatsache ist, dass der Grundzustand mit der Quantenzahl $m = \pm \frac{1}{2}$ zweifach entartet ist, während beim normalen Rotator ein einfacher Grundzustand vorliegt.

Berücksichtigt man jetzt noch die Potentialterme 3. Ordnung mit den Koeffizienten A_3 und B_3 , so ergibt sich aus dem 'Mexikanischen Hut' ein anisotropes Gebilde (Fig. 4). Statt eines Potential-Minimum-Ringes erscheinen jetzt Minima bei $\theta = 0, \pm \frac{2\pi}{3}$ oder $\theta = \pm \frac{\pi}{3}, \pi$, die zu Elongation bzw. Kontraktion des Oktaeders entlang der drei kubischen Achsen gehören, abhängig vom Vorzeichen von A_3 und B_3 ; im folgenden wollen wir den Fall der Elongation $\theta = 0, \pm \frac{2\pi}{3}$ betrachten.

Dadurch werden die Rotatorniveaus in 'Energie-Bänder' unterteilt, die je ein Dublett und ein Singlett beinhalten. Mit zunehmender Anisotropie, d.h. Potentialbarriere zwischen den Minima, wird die Amplitude der Azimutalschwingung ebenfalls lokalisiert, und die drei Zustände in einem Band sind energetisch entartet, wie wir aus Fig. 5 erkennen können. Hier ist die Energie der tiefsten Zustände in Abhängigkeit von der Höhe der Potentialbarriere aufgetragen. Grosse Barrierenhöhe führt zum 'statischen Jahn-Teller-Effekt', die gesamte Wellenfunktion ist in einem Minimum konzentriert, d.h. statische Verzerrung in einer der drei kubischen Richtungen. Für weniger hohe Potentialbarrieren sind die Energieniveaus aufgespalten, in der Azimutalrichtung entsteht ein periodisches Potential; Singlett und Triplet sind jetzt um einen Energiebetrag aufgespalten, den wir mit $(3/2)\Omega$ bezeichnen. Auch in diesem Fall verschwindet die mittlere Verzerrung nicht.

Der mathematische Hintergrund des isotropen Falls wird durch die Mathieu-sche Differentialgleichung gebildet. Sie hat die Form

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} - \alpha \cos \varphi + \epsilon \right) \chi = 0$$

und gibt die Schrödinger-Gleichung des starren Rotators mit angelegtem Feld wieder. Die Lösungen für zwei Grenzfälle sind bekannt: Für starke Felder ($\alpha \rightarrow \infty$) ergeben sich kleine harmonische Schwingungen um die Gleichgewichtslage; für schwache Felder ($\alpha \rightarrow 0$) ergibt sich der normale starre Rotator. Die Halbzahligkeit der Wellenfunktionen wird durch die entsprechenden Randbedingungen für die Eigenfunktionen erreicht. Durch Störungsrechnung ist jeweils noch ein Bereich um die exakten Lösungen erreichbar, für den Bereich dazwischen ist mit Hilfe der Mathieu-Funktionen eine Reihenentwicklung der Eigenwerte möglich.

II.2 $S = 1$ PSEUDOSPIN-DARSTELLUNG

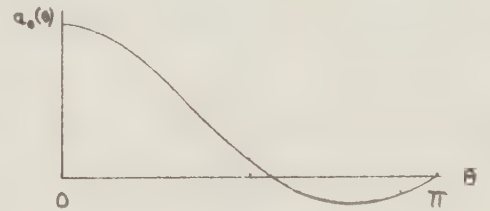
Für den Fall der starken Lokalisierung, den wir im weiteren betrachten wollen, kann die ionische Wellenfunktion dargestellt werden durch 3 lokalisierte, orthonormale Wannier-Wellenpakete, die bei $\theta=0, \pm\frac{2\pi}{3}$ ihren Schwerpunkt haben.

$$a_n(\theta) = a(\theta - \frac{2\pi}{3}n) \quad n = 0, \pm 1$$

Rechts haben wir $a_0(\theta)$ skizziert.

Das Bloch-Theorem nimmt für diesen Fall die Form

$$\chi_\nu(\theta) = \frac{1}{3} \sum_n a_n(\theta) \exp\{i \frac{2\pi}{3} n \nu\}$$



an mit halbzahligen Quantenzahlen $\nu = \pm\frac{1}{2}$ wegen der Zugehörigkeit der Wellenfunktion χ zur Doppel-Darstellung, wie wir oben gezeigt haben. Nehmen wir an, dass wir nur diese 3 Zustände zu berücksichtigen haben, so können wir von einer $S=1$ Pseudospin-Darstellung gebrauch machen; alle Operatoren werden durch die Einheitsmatrix, die 3 Spin-Operatoren S_x, S_y, S_z und 5 Tensor-Operatoren zweiter Ordnung ausgedrückt, die in der Wannier-Basis (a_1, a_0, a_{-1}) dargestellt werden (Tab.1). Unsere Aufgabe besteht darin, die später benötigten physikalischen Größen für den Fall starker Lokalisierung durch Pseudospinmatrizen auszudrücken.

Zunächst ist die Jahn-Teller-Energie in diese Darstellung einzuarbeiten. Dazu gehen wir von der Darstellung mit der Bloch-Basis $(X_{\frac{1}{2}}, X_{-\frac{1}{2}}, X_{\frac{1}{2}})$ aus; hier haben wir

$$H^{JT} = \begin{pmatrix} -\frac{\sigma}{2} & 0 & 0 \\ \frac{\sigma}{2} & -\frac{\sigma}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma \end{pmatrix} = \langle \nu | H^{JT} | \nu' \rangle$$

Mit der inversen Transformation zum Bloch-Theorem erhalten wir

$$\langle n | H^{JT} | n' \rangle = \frac{1}{3} \sum_{\nu, \nu'} \langle \nu | H^{JT} | \nu' \rangle \exp\{-i \frac{2\pi}{3} (n'\nu' - n\nu)\} = \frac{1}{3} \sum_{\nu, \nu'} H_{\nu\nu'} \exp\{i \frac{2\pi}{3} \nu (n - n')\}.$$

Damit stellt sich H^{JT} in der Wannier-Basis dar als

$$H^{JT} = -\frac{\sigma}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 \\ 1 & 0 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} = -\frac{\sigma}{2} (\sqrt{3} S_x - E_z).$$

Um den Ausdruck für die Energie zu vervollständigen, benötigen wir als nächstes die Operatoren Q_3 und Q_2 in der Wannier-Basis. Nehmen wir $\langle \xi \rangle = 1$ an, ergibt sich in Polarkoordinaten

$$\begin{aligned} \langle 1 | Q_3 | 1 \rangle &= \langle -1 | Q_3 | -1 \rangle = \frac{1}{2} c_1 & \langle 0 | Q_2 | 0 \rangle &= \langle 1 | Q_2 | -1 \rangle = 0 \\ \langle 0 | Q_3 | 0 \rangle &= c_1 & \langle 1 | Q_2 | 1 \rangle &= \langle -1 | Q_2 | -1 \rangle = s_1 \\ \langle 0 | Q_3 | 1 \rangle &= \langle 0 | Q_3 | -1 \rangle = c_2 & \langle 0 | Q_2 | 1 \rangle &= -\langle 0 | Q_2 | -1 \rangle = s_2 \\ \langle 1 | Q_3 | -1 \rangle &= \frac{1}{2} (c_2 + \sqrt{3} s_2) = 2c_2. \end{aligned}$$

Dabei haben wir folgende Abkürzungen benutzt

$$c_1 = \int a(\theta) \cos \theta \cdot a(\theta) d\theta \quad s_1 = \int a(\theta) \sin \theta \cdot a(\theta) d\theta \quad s_1 = \frac{1}{2} \sqrt{3} c_1$$

$$c_2 = \int a(\theta) \cos \theta \cdot a(\theta - \frac{2\pi}{3}) d\theta \quad s_2 = \int a(\theta) \sin \theta \cdot a(\theta - \frac{2\pi}{3}) d\theta \quad s_2 = \sqrt{3} c_2$$

Für unseren Fall starker Lokalisierung gilt $c_1 = 1$, $c_2 = 0$, $s_1 = \frac{1}{2} \sqrt{3}$, $s_2 = 0$, sodass wir für die Koordinaten Q_3 und Q_2 folgende Matrixdarstellung erhalten

$$Q_3 = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad Q_2 = \frac{1}{2} \sqrt{3} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Durch die Operatoren des Pseudospinraumes ausgedrückt ergibt sich

$$Q_3 = -\frac{1}{2} \sqrt{3} E_1 \quad Q_2 = \frac{1}{2} \sqrt{3} S_z$$

Der Pseudo-Drehimpuls des Systems ist definiert durch

$$P_\theta = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \theta}$$

In Matrixelementdarstellung in der Wannierbasis hat er die Form

$$\langle 0 | P_\theta | 0 \rangle = \langle 1 | P_\theta | 1 \rangle = \langle -1 | P_\theta | -1 \rangle = 0$$

$$\langle 1 | P_\theta | 0 \rangle = \langle 1 | P_\theta | -1 \rangle = \langle 0 | P_\theta | 1 \rangle = \frac{\hbar}{i}$$

$$\langle 0 | P_\theta | 1 \rangle = \langle -1 | P_\theta | 1 \rangle = \langle -1 | P_\theta | -1 \rangle = -\frac{\hbar}{i} \quad \text{mit } b = \int d\theta a(\theta - \frac{2\pi}{3}) a'(\theta)$$

und wird damit durch die Operatoren

$$P_\theta = i\hbar \begin{pmatrix} 0 & -1 & -1 \\ 1 & 0 & -1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} = \hbar (\sqrt{3} S_y + T_3)$$

ausgedrückt.

Die Impulse P_3 und P_2 sind zu den zugehörigen Koordinaten kanonisch konjugiert.

$$P_3 = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial Q_3} = -\frac{\hbar}{i} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{2} \cos \theta \right] \quad P_2 = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial Q_2} = \frac{\hbar}{i} \left[\cos \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{1}{2} \sin \theta \right]$$

Führt man wie oben die Berechnung der Matrixelemente durch, kommt man einschliesslich der Bedingung, dass P_3 und P_2 hermitesche Operatoren sein müssen, zu folgender Darstellung

$$P_3 = i\sqrt{3} \hbar \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} = \sqrt{3} \hbar T_1 \quad P_2 = i\hbar \begin{pmatrix} 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \\ -1 & 1 & 0 \end{pmatrix} = -\sqrt{3} \hbar (S_y - \sqrt{3} T_3)$$

Ferner benötigen wir noch den Operator der Spiegelung an der Q_3 -Achse. Es gilt zunächst

$$PQ_3P = Q_3 \quad PQ_2P = -Q_2$$

Die Matrixdarstellung von P hat damit die Form

$$P = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Es gilt $P^2 = 1$, P hat die Eigenwerte ± 1 . In Pseudospinform lässt sich P schreiben als

$$P = -3^{-1/2} (E_1 - \sqrt{3} E_2) + \frac{1}{3} 1 = -\frac{1}{\sqrt{3}} A + \frac{1}{3} 1$$

Die beiden Operationen Spiegelung an der $\pm 120^\circ$ -Achse kann man durch orthogonale Transformationen von P mit den Dreh-Operatoren $C_{\pm 3}$ erzeugen. C_{+3} bzw. C_{-3} haben, wie man sich leicht durch die Anwendung auf die Wannier-Funktionen überzeugen kann, die Darstellungen

$$C_{+3} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad C_{-3} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad C_{+3} \cdot C_{-3} = \mathbf{1}.$$

Dreht man den Spiegeloperator P mit Hilfe von C_3 um $\pm 120^\circ$, so folgt

$$P_{\pm} \equiv P_+ - P_- = S_z + \sqrt{3} T_z, \quad P_{\pm} = C_{\pm 3} P C_{\mp 3}.$$

Diesem Operator werden wir später begegnen. Zu erwähnen ist noch, dass die Kombination $C_{+3} + C_{-3}$ in Zusammenhang mit dem Tunnelhamiltonian H^{JT} steht. Es gilt

$$H^{JT} = -\frac{\Omega}{2} (C_{+3} + C_{-3}).$$

Ausserdem erhalten wir durch Vergleich

$$P_0 = -ib (C_{+3} - C_{-3}).$$

Der Zusammenhang zwischen den bisher diskutierten physikalischen Grössen und den Pseudospinoperatoren lässt sich zu folgender Transformation zusammenfassen

$$\begin{bmatrix} H^{JT} \\ Q_3 \\ Q_2 \\ P_3 \\ P_2 \\ P_0 \\ A \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{\Omega}{2}\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & \frac{\Omega}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{3}c & 0 & 0 \\ 0 & c & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\sqrt{3}c \\ 0 & \sqrt{3}b & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & b \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -\sqrt{3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \\ E_1 \\ E_2 \\ T_1 \\ T_2 \\ T_3 \end{bmatrix}.$$

II.3 Wechselwirkung

Bisher haben wir uns mit den Eigenschaften eines einzelnen Jahn-Teller-Oktaederkomplexes befasst. Von dessen 21 Normalkoordinaten sind nur zwei für uns von Interesse; dies sind die energetisch entarteten Koordinaten Q_3 und Q_2 (Fig. 2), die eine tetragonale Verzerrung des Komplexes zulassen. In dem Q_3 - Q_2 -Konfigurationsraum erhalten wir Minima bei $\theta=0, \pm \frac{\pi}{3}$; diese Richtungen gehören zu tetragonalen Verzerrungen der Oktaeder entlang der drei kubischen Achsen.

Die Oktaederkomplexe werden jetzt durch eine gitterdynamische Wechselwirkung (Ion-Ion-Kopplung) aneinander gekoppelt. Dabei kann für einige Kristallklassen wie der Perowskit-Struktur jedes Ligan-denion zu zwei Oktaederkomplexen gehören, dadurch sind die lokalen Normalkoordinaten in verschiedenen Gitterzellen nicht mehr orthogonal aufeinander. Von diesem Problem¹⁸ soll hier abgesehen werden. Nehmen wir einfachheitshalber eine bilineare Nächstnachbar-Wechselwirkung zwischen den Komplexen an, so erhalten wir die Wechselwirkungsenergie

$$H^{int} = -\frac{1}{2} \sum_{\underline{e}, \underline{e}'} Q_{\underline{e}} \nu_{\underline{e}\underline{e}'} Q_{\underline{e}'}.$$

Wenn man für die Koordinaten Q_{31} und Q_{21} noch die im letzten Abschnitt abgeleitete Pseudospin-Form benutzt, ist der gesamte Hamiltonoperator in Pseudospin-Darstellung gegeben. Die Symmetrieeigenschaften der Wechselwirkungsmatrix $\underline{\nu}_{11}'$ sind in¹⁴ diskutiert, und die Matrix selbst ist dort explizit angegeben. Je nach Grösse der Parameter $\nu_{||}$ und $\nu_{\perp}$ der einzelnen Matrixelemente von $\underline{\nu}_{11}'$ ergibt sich eine ferrodistor-tive oder verschiedene antiferrodistor-tive Strukturen. Die ferrodistor-tive Ordnung wurde für den Fall endlichen Tunnelns von H. Thomas und K.A. Müller⁸ untersucht; Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die Diskussion der antiferrodistor-tiven Zweiuntergitterstruktur, der q_R -Ordnung, die für $3\nu_{||} < \nu_{\perp} < 0$ energetisch am günstigsten ist. Aus¹⁴ übernehmen wir noch, dass die Wechselwirkungsmatrix $\underline{\nu}_{11}'$ sowohl für die ferrodistor-tive als auch für die antiferrodistor-tive Struktur diagonal ist; es gilt

$$\nu_{\pm 0} = -\nu \frac{1}{2} \quad \nu_{\pm q_R} = +\nu \frac{1}{2} \quad \text{mit } \nu = -3(\nu_{||} + \nu_{\perp}).$$

III. STATISCHE EIGENSCHAFTEN

Eine ausführliche Darstellung der statischen Eigenschaften eines wechselwirkenden Systems von Oktaederkomplexen wurde von H.Kaufmann und K.-H.Höck¹⁴ gegeben. Da diese Betrachtung mit unserer Untersuchung für den Fall verschwindenden Tunnelns übereinstimmt, soll hier kurz das Wesentliche zusammengefasst werden, wobei der Schwerpunkt auf die antiferrodistortive Ordnung gelegt wird.

Die Konkurrenz zwischen der Wechselwirkungsenergie

$$H^{int} = -\frac{1}{2} \sum_{i,i'} Q_i Q_{ii'} Q_{i'}$$

und der Entropie

$$S = -Nk \left\{ (1+2\langle Q_3 \rangle) \ln \frac{1+2\langle Q_3 \rangle}{3} + (1-\langle Q_3 \rangle + \sqrt{3}\langle Q_2 \rangle) \ln \frac{1-\langle Q_3 \rangle + \sqrt{3}\langle Q_2 \rangle}{3} + (1-\langle Q_3 \rangle - \sqrt{3}\langle Q_2 \rangle) \ln \frac{1-\langle Q_3 \rangle - \sqrt{3}\langle Q_2 \rangle}{3} \right\}$$

des Systems bestimmt die Verteilung der Oktaederkomplexe auf die drei Potentialminima. Es wurden die Fälle der ferrodistorativen und der antiferrodistortiven q_R -Ordnung untersucht, die sich in Abhängigkeit von der Wechselwirkung v_{11}' als stabile Struktur einstellen. Es existieren zwei verschiedene Möglichkeiten der Realisierung der q_R -Ordnung, die Q_2 - und Q_3 -Ordnung; die Namensgebung beruht auf der Orientierung der Untergitterverzerrungen für Temperaturen knapp unterhalb der Umwandlungstemperatur, wobei die Q_3 -Achse als Symmetrieachse zugrunde gelegt wurde. Die möglichen Erwartungswerte $\langle Q \rangle$ liegen in der Q_3 - Q_2 -Ebene innerhalb eines gleichseitigen Dreiecks mit den Ecken bei $\xi = 1, \theta = 0, \pm \frac{2\pi}{3}$. Die beiden für $T=0$ energetisch entarteten antiferrodistortiven Ordnungen können wir wie in Figur 6 charakterisieren. In Figur 7 ist die Verteilung der tetragonal verzerrten Oktaederkomplexe im kubischen Gitter dargestellt. Die Orientierung der Komplexe ist durch einen Balken angedeutet. Die Kreuze bei der Q_3 -Ordnung stellen eine statistische Mischung von Oktaedern dar, die mit gleicher Wahrscheinlichkeit entlang verschiedener Achsen verzerrt sind. Da für beliebige Ω die Q_3 -Ordnung die stabile Ordnung ist, richten wir bei der Untersuchung unser Interesse hauptsächlich auf diese; wir geben aber auch die wesentlichen Eigenschaften der instabilen Q_2 -Ordnung an, da unser zweites Ziel, die Kopplung an das elastische Verschiebungsfeld, eine Konkurrenz zwischen den beiden Ordnungen zeigen wird.

III.1 MOLEKULARFELDAPPROXIMATION

Zur Diskussion der Eigenschaften eines Jahn-Teller-Systems gehen wir von dessen Gesamtenergie

$$H = \sum_i H_i^{JT} - \frac{1}{2} \sum_{ee'} Q_e \psi_{ee'} Q_{e'} = -\frac{1}{2} \Omega \sum_e (\bar{n}_e S_{ee} - E_{ee}) - \frac{1}{2} \sum_e Q_e \psi_{ee'} Q_{e'}$$

aus. Zur Berechnung der Gleichgewichtseigenschaften benutzen wir die MFA-Dichtematrix

$$g^{MFA} = \frac{1}{\Omega} \sum_{e=1}^N e^{-\beta H_e^{MFA}} / Z_e$$

mit der Zustandssumme

$$Z_e = \text{tr} e^{-\beta H_e^{MFA}}$$

wobei die Korrelationen zwischen verschiedenen Koordinaten Q_1 vernachlässigt werden. Für die Mittelwerte der Operatoren erhalten wir in dieser Näherung

$$\langle Q_e \rangle = \text{tr} g^{MFA} Q_e = \sum_{\lambda_e} \langle \lambda_e | Q_e | \lambda_e \rangle e^{-\beta E_e} / Z_e$$

dabei sind E_e und $|\lambda_e\rangle$ Energie-Eigenwerte und Eigenvektoren des Molekularfeld-Hamiltonoperators

$$H_e^{MFA} = H_e^{JT} - \bar{F}_e^{mol} \cdot Q_e$$

Das Molekularfeld $\bar{F}_1^{mol}$, das mittlere Feld am Gitterplatz 1, ist dabei definiert als

$$\bar{F}_e^{mol} = \sum_{e'} \psi_{ee'} \langle Q_{e'} \rangle$$

Auf diese Art haben wir schon die Methode der Untersuchung der statischen Eigenschaften skizziert; wir bestimmen zunächst Eigenwerte und Eigenvektoren des MFA-Hamiltonoperators und daraus den Mittelwert $\langle Q \rangle$, der seinerseits wieder einen neuen Wert des Molekularfeldes und damit auch von H^{MFA} festlegt. Für einen Zwei-Untergitter-Zustand bei $q=q_R$ folgt, wenn man die Untergitter mit A, B bezeichnet,

$$H_{A,B}^{MFA} = H_{A,B}^{JT} - \bar{F}_{A,B}^{mol} \cdot Q_{A,B}$$

mit dem Molekularfeld

$$\bar{F}_{A,B} = -\nu \langle Q_{B,A} \rangle$$

Für Nächstnachbarwechselwirkung (s.o.) ist $\nu = -3 \cdot (\nu_{||} + \nu_{\perp})$.

Um die Stabilität der verschiedenen Phasen zu untersuchen, benötigen wir die kollektive Suszeptibilität. Lassen wir am Gitterplatz 1 das Zusatzfeld δF_1 wirken, so erhält der Hamiltonoperator den Zusatzterm $-\sum \delta F_e Q_e$. Daraus resultiert eine Änderung linear in δF_1

$$\delta Q_e = \sum_{e'} \chi_{ee'} \delta F_{e'},$$

wobei $\chi_{ee'}$ als kollektive Suszeptibilität bezeichnet wird. Für die ferro-Ordnung ist diese ausführlich in¹⁴ behandelt, wir diskutieren nur die Verallgemeinerung auf ein Zwei-Untergitter-System. Betrachtet man

für jedes der beiden Untergitter zunächst die Antwort auf die Änderung des Molekularfeldes

$$\delta \underline{Q}_i = \underline{\chi}_i^s \delta F_i^{mol},$$

wobei $\underline{\chi}_i^s$ die Suszeptibilität des Einzelkomplexes ist, und daran anschliessend die Änderung des Molekularfeldes

$$\delta F_i^{mol} = \sum_{\epsilon'} \nu_{\epsilon'} \langle \delta Q_{\epsilon'} \rangle + \delta F_i^{ext},$$

so erhält man nach Fouriertransformation

$$\begin{pmatrix} \delta Q_1^A \\ \delta Q_1^B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \underline{\chi}_1^{AA} & \underline{\chi}_1^{AB} \\ \underline{\chi}_1^{BA} & \underline{\chi}_1^{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta F_1^A \\ \delta F_1^B \end{pmatrix} = \underline{\chi}_s \cdot \left[\underline{\nu}_1 \begin{pmatrix} \delta Q_1^A \\ \delta Q_1^B \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \delta F_1^A \\ \delta F_1^B \end{pmatrix} \right],$$

dabei unterscheiden die Indices A,B die beiden Untergitter, es gilt

$$\underline{\chi}_s = \begin{pmatrix} \underline{\chi}_s^A & 0 \\ 0 & \underline{\chi}_s^B \end{pmatrix} \quad \underline{\nu}_1 = \begin{pmatrix} 0 & \nu_{1+1A} \\ \nu_{1+1B} & 0 \end{pmatrix}.$$

Für die kollektive Suszeptibilität bedeutet dies

$$\underline{\chi}_q = (1 - \underline{\chi}_s \underline{\nu}_q)^{-1} \underline{\chi}_s \quad \text{oder} \quad \underline{\chi}_q^{-1} = \underline{\chi}_s^{-1} - \underline{\nu}_q;$$

man muss also nur noch die Suszeptibilität eines Einzelkomplexes für ein beliebiges Molekularfeld berechnen; diese ist wegen der Nichtvertauschbarkeit von H und Q nicht aus dem klassischen Fluktuationstheorem zu erhalten, sondern es ist eine kompliziertere Betrachtung nötig.

Der Einzelkomplex werde durch den Hamiltonian

$$H_F = H - \delta F Q$$

mit dem Zusatzfeld δF beschrieben; dann ist der Mittelwert $\langle Q \rangle$ definiert als

$$\langle Q \rangle = \frac{\int Q e^{-\beta(H - \delta F Q)} d\Omega}{\int e^{-\beta(H - \delta F Q)} d\Omega}.$$

Die isotherme Suszeptibilität ist die Ableitung von $\langle Q \rangle$ nach dem Feld δF entwickelt um $\delta F = 0$.

$$\chi^s = \frac{d\langle Q \rangle}{d\delta F} \Big|_{\delta F=0} = \lim_{\delta F \rightarrow 0} \left\{ \frac{1}{\delta F} \left(\int Q \frac{d}{d\delta F} (e^{-\beta(H - \delta F Q)}) - \langle Q \rangle \frac{1}{\delta F} \int e^{-\beta(H - \delta F Q)} \right) \right\}$$

Aus dieser Entwicklung folgt nach dem Übergang zur Integraldarstellung

$$\chi^s = \beta \left\{ \int_0^1 ds \langle e^{\beta H_s} Q e^{-\beta H_s} Q \rangle - \langle Q \rangle^2 \right\}.$$

Nutzt man die Definition für den Mittelwert aus und benutzt zur Darstellung die Eigenwerte ϵ_k und Eigenvektoren des Hamiltonian, so ergibt sich die Suszeptibilität in der Form

$$\chi^s = \sum_{k,l} \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_l} \langle k | Q | l \rangle \langle l | Q | k \rangle \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_l} (e^{-\beta \epsilon_k} - e^{-\beta \epsilon_l}) - \beta \langle Q \rangle^2.$$

Die numerische Auswertung der Molekularfeldapproximation zur Berechnung der temperaturabhängigen Verzerrungen $\langle Q \rangle$ der beiden Untergitter erfolgt durch ein selbstkonsistentes Iterationsverfahren. Von einem möglichst günstigen Anfangswert von $\langle Q_A \rangle$ und $\langle Q_B \rangle$ ausgehend

werden zunächst die zugehörigen Molekularfelder bestimmt; mit diesen sind die Matrixelemente des MFA-Hamiltonoperators festgelegt. Die bei der numerischen Diagonalisierung des Hamiltonoperators erhaltenen Energie-Eigenwerte und Eigenvektoren werden benutzt, um die neuen Mittelwerte der Untergitterverzerrungen zu berechnen, die dann Ausgangspunkt des nächsten Iterationsschrittes sind. Bei hinreichend kleinen Differenzen der Untergitterverzerrungen zweier aufeinanderfolgender Iterationsschritte wird das Verfahren abgebrochen; mit den Eigenwerten und Vektoren des letzten Schrittes werden die anderen Operatormittelwerte und sonstige interessierende Größen wie die Suszeptibilität und die mittlere Tunnel-Energie $\langle H^{JT} \rangle$ berechnet.

I.2 Q₃-ORDNUNG

Von den zwei interessierenden antiferro-Ordnungen untersuchen wir zunächst die Q₃-Ordnung. Dabei legen wir die Symmetrieachse in die Q₃-Richtung, um unsere Überlegungen möglichst einfach zu halten. Durch diese Wahl verschwinden die Molekularfelder in Q₂-Richtung; der Hamilton-Operator erhält die Form

$$H = H^{\text{DT}} - F_3 Q_3 = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -F_3 & \Omega & -\Omega \\ \Omega & 2F_3 & \Omega \\ -\Omega & \Omega & -F_3 \end{pmatrix},$$

wobei F_3 für die beiden Untergitter jeweils passend einzusetzen ist. Da die Hamilton-Operatoren für die Einzelkomplexe und damit auch der Gesamthamiltonian mit dem Spiegeloperator P vertauscht, sind die Eigenfunktionen dieses Systems nach gerade und ungerade klassifizierbar. Bei der vorliegenden Symmetrie erhalten wir zwei gerade und eine ungerade Eigenfunktion. Damit zerfällt auch die Säkulargleichung zur Bestimmung der Energieeigenwerte in zwei Faktoren

$$\left\{ \varepsilon + \frac{1}{2}(F_3 - \Omega) \right\} \left\{ \varepsilon^2 - \frac{1}{2}(F_3 - \Omega) - F_3^2 + \Omega^2 + F_3 \Omega \right\} = 0.$$

Als Lösung ergeben sich die Eigenwerte

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2}(F_3 - \Omega) \quad \varepsilon_{2,3} = \frac{1}{4}(\Omega - F_3 \pm \sqrt{9F_3^2 + 6F_3\Omega + 9\Omega^2}),$$

wobei der erste Eigenwert zur ungeraden, die beiden anderen zu den geraden Eigenfunktionen gehören; diese haben die Form

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, 0, -1) \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{A^2+2}}(1, A, 1) \quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{B^2+2}}(1, B, 1),$$

wobei folgende Abkürzungen benutzt werden

$$A = (3F_3 - 3\Omega - \sqrt{9F_3^2 + 6F_3\Omega + 9\Omega^2}) / (3F_3 + 3\Omega + \sqrt{9F_3^2 + 6F_3\Omega + 9\Omega^2})$$

$$B = (3F_3 - 3\Omega + \sqrt{9F_3^2 + 6F_3\Omega + 9\Omega^2}) / (3F_3 + 3\Omega - \sqrt{9F_3^2 + 6F_3\Omega + 9\Omega^2}).$$

Da für diese Größen $AB = -2$ gilt, ist das Eigenvektorsystem orthogonal, wie es für eine symmetrische Matrix erforderlich ist. Die Abhängigkeit der Eigenfunktionskomponenten $\psi_2 = (\psi_2^1, \psi_2^2, \psi_2^3)$ und $\psi_3 = (\psi_3^1, \psi_3^2, \psi_3^3)$ von F_3/Ω ist in Figur 8 graphisch aufgetragen. Für den Grenzfall starker Lokalisierung, $F_3/\Omega \rightarrow \infty$, ergibt sich mit $\lim_{F_3/\Omega \rightarrow \infty} A = -\infty$, $\lim_{F_3/\Omega \rightarrow \infty} B = +\infty$ folgendes asymptotische Verhalten der Eigenfunktionen

$$\lim_{F_3/\Omega \rightarrow \infty} \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, 0, 1) \quad \lim_{F_3/\Omega \rightarrow \infty} \psi_3 = (0, -1, 0)$$

$$\lim_{F_3/\Omega \rightarrow \infty} \psi_1 = (0, 1, 0) \quad \lim_{F_3/\Omega \rightarrow \infty} \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, 0, 1).$$

Mit Hilfe dieser Ergebnisse können wir die Lokalisierung der einzelnen Wellenfunktionen in den drei Potentialminima folgendermassen symbolisieren, wobei die Phase jeweils durch + oder - gekennzeichnet ist

$$\psi_1 : \begin{array}{c} + \bullet \\ - \bullet \end{array} \circ \quad \text{Für alle } F_3/\Omega$$

$$\psi_2 : \begin{array}{c} + \bullet \\ + \bullet \end{array} \circ - \quad \text{für } F_3/\Omega > 0, \quad \begin{array}{c} + \bullet \\ + \bullet \end{array} \circ - \quad \text{für } F_3/\Omega < 0$$

$$\psi_3 : \begin{array}{c} + \bullet \\ + \bullet \end{array} \bullet + \quad \text{für } F_3/\Omega > 0, \quad \begin{array}{c} + \bullet \\ + \bullet \end{array} \bullet + \quad \text{für } F_3/\Omega < 0.$$

In Figur 9 ist die Abhängigkeit der Energieeigenwerte von F_3/Ω dargestellt. An den einzelnen Zweigen ist jeweils der Charakter der zugehörigen Wellenfunktion skizziert. Man erkennt, dass der Grundzustand für positives F_3/Ω im wesentlichen eine Konzentrierung der Wellenfunktion bei positivem Q_3 ist. An dieser Stelle ist die Auswirkung der endlichen Tunnelkonstante Ω besonders deutlich zu sehen: Schon im Grundzustand liegt eine Überlagerung der lokalisierten Wannier-Wellenfunktionen vor; es tritt im Gegensatz zu $\Omega=0$ keine maximale Orientierungsordnung auf, diese wird von der Nullpunktsbewegung verhindert. Für negatives F_3/Ω dagegen liegt eine Konzentrierung der Wellenfunktion in den beiden anderen Potentialminima vor, die von der Grösse von Ω nicht beeinflusst wird. In der Grenze starker Lokalisierung werden die Energieniveaus von den Geraden

$$\epsilon/\Omega = \frac{1}{2}(F_3/\Omega + 1) \quad \epsilon/\Omega = -F_3/\Omega$$

asymptotisch begrenzt.

In der Grenze verschwindenden Feldes $F_3/\Omega = 0$ tritt eine zweifache Entartung des Grundzustandes ein, wie es unserem Modell entspricht. Für die weitere Untersuchung werden wir die Wellenfunktionen für diesen Fall benötigen. Wegen $A(F_3=0)=-1$ und $B(F_3=0)=2$ ergibt sich

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(1, 0, -1) \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(1, -1, 1) \quad \psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(1, 2, 1)$$

mit den zugehörigen Energien

$$\epsilon_1 = -\frac{\Omega}{2} \quad \epsilon_2 = \Omega \quad \epsilon_3 = -\frac{\Omega}{2}$$

Ebenfalls von Interesse ist die Annäherung der Wellenfunktionen an die asymptotischen Werte, wobei wir nur die linearen Anteile in F_3/Ω benötigen. Dazu entwickeln wir die einzelnen Komponenten der Wellenfunktionen ψ_2 und ψ_3 für grosse F_3/Ω ; in diesem Bereich gilt $|A| \ll 1$, $B \gg 1$

$$(A^2+2)^{-1/2} \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - \frac{A^2}{2}) \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (B^2+2)^{-1/2} \approx \frac{1}{B}(1 - \frac{2}{B^2}) \approx \frac{1}{B}$$

$$A \approx -\frac{2}{3} \frac{\Omega}{F_3} \quad B \approx \frac{1}{3} \frac{\Omega}{F_3}$$

Insgesamt ergibt sich daraus

$$\psi_2 \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(1, -\frac{2}{3} \frac{\Omega}{F_3}, 1) \quad \psi_3 \approx (\frac{1}{3} \frac{\Omega}{F_3}, 1, \frac{1}{3} \frac{\Omega}{F_3})$$

Für grosse negative Werte von F_3/Ω erhält man analog mit $|A| \gg 1$, $B \ll 1$

$$\psi_2 \approx (\frac{1}{3} \frac{\Omega}{F_3}, -1, \frac{1}{3} \frac{\Omega}{F_3}) \quad \psi_3 \approx \frac{1}{\sqrt{2}}(1, \frac{2}{3} \frac{\Omega}{F_3}, 1)$$

Ausgehend von der Definition des Mittelwertes

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{2} \text{tr} \sigma e^{-\beta H} \quad z = \text{tr} e^{-\beta H}$$

berechnen wir jetzt noch die Mittelwerte der Operatoren des Pseudospinraumes. Zunächst können wir zeigen, dass Mittelwerte ungerader Operatoren verschwinden. Im Eigenvektorsystem $\underline{\psi}$ des Hamiltonian gilt für die Diagonalelemente des Operators σ

$$\langle \psi_\alpha | O | \psi_\alpha \rangle = \sum_{ij} \psi_\alpha^i \sigma_{ij} \psi_\alpha^j$$

Da die Eigenvektoren entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sind, gilt für $i \neq j$

$$\rho \psi_\alpha^i = \pm \psi_\alpha^i \quad \text{für gerade ungerade Eigenvektoren.}$$

Damit verschwinden dann die Diagonalelemente des ungeraden Operators O

$$\sum_{ij} \psi_\alpha^i \sigma_{ij} \psi_\alpha^j = \sum_{ij} \psi_\alpha^i \psi_\alpha^j (\sigma_{ij} + \sigma_{ji}) = 0 \quad \text{wegen} \quad \sigma_{ii} = 0 \quad \text{und} \quad \sigma_{ij} = -\sigma_{ji}$$

und auch die Spur $\text{tr } O e^{-\beta H}$. Führen wir für die geraden Operatoren S_x und E_2 die Vorschrift der Mittelwertbildung durch, so ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle S_x \rangle &= \frac{2\pi}{2} \left(\frac{A}{A^2+2} e^{-\beta \epsilon_1} + \frac{B}{B^2+2} e^{-\beta \epsilon_3} \right) \\ \langle E_2 \rangle &= \frac{1}{2} \left(e^{-\beta \epsilon_1} + \frac{2}{A^2+2} e^{-\beta \epsilon_2} + \frac{2}{B^2+2} e^{-\beta \epsilon_3} \right). \end{aligned}$$

Daraus können wir den analytischen Ausdruck für die gemittelte Tunnelenergie gewinnen

$$\langle H^{\text{JT}} \rangle = -\frac{1}{2} \Omega (\sqrt{2} \langle S_x \rangle - \langle E_2 \rangle) = -\frac{1}{2} \frac{\Omega}{2} \left(e^{-\beta \epsilon_1} + \frac{4A-2}{A^2+2} e^{-\beta \epsilon_2} + \frac{4B-2}{B^2+2} e^{-\beta \epsilon_3} \right).$$

Nach diesen Vorüberlegungen ist es uns möglich, den Verlauf der Untergitterverzerrungen $\langle Q_{3A} \rangle$ und $\langle Q_{3B} \rangle$ qualitativ zu erfassen. Diese Größen werden in MFA - Näherung berechnet; hierfür benutzen wir die Definition des thermischen Mittelwertes

$$\langle Q_{3A} \rangle = \frac{\text{tr } Q_3 e^{-\beta H_A}}{\text{tr } e^{-\beta H_A}} \quad \langle Q_{3B} \rangle = \frac{\text{tr } Q_3 e^{-\beta H_B}}{\text{tr } e^{-\beta H_B}}$$

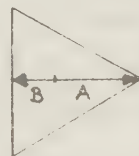
H_A bzw. H_B sind die oben definierten MFA - Hamilton - Operatoren; die in diesen vorkommenden Molekularfelder F_{3A}^{mol} und F_{3B}^{mol} sind definiert als

$$F_{3A}^{\text{mol}} = \sum_{\ell \in A} u_{\ell\ell'} \langle Q_{3\ell} \rangle = -\frac{1}{2} \Omega \langle Q_{3B} \rangle \quad F_{3B}^{\text{mol}} = \sum_{\ell \in B} u_{\ell\ell'} \langle Q_{3\ell} \rangle = -\frac{1}{2} \Omega \langle Q_{3A} \rangle$$

Wir wählen die Benennung der Untergitter so, daß wir für $T \rightarrow 0$

$$\langle Q_{3A} \rangle \cong 1 \quad \langle Q_{3B} \rangle = -\frac{1}{2}$$

erhalten. Diese Wahl wollen wir für die weitere Diskussion beibehalten; in dem Dreieck, das das Dreitalmodell symbolisieren soll, können wir diese Anordnung wie nebenstehend skizzieren.



Zu den Werten von $\langle Q_{3A} \rangle$ bzw. $\langle Q_{3B} \rangle$ für $T \rightarrow 0$ können wir uns folgendes überlegen. Lassen wir $\Omega \rightarrow 0$ gehen, so ist die gesamte Amplitude der Wellenfunktion auf je ein Tal lokalisiert. Das bedeutet für Untergitter A einen Wert von $\langle Q_{3A} \rangle = 1$; $\langle Q_{3B} \rangle$, das ein statistisches Gemisch der Potentialminima 1 und -1 darstellt, nimmt den Wert -1/2 an. Für $\Omega \neq 0$ ist bei Untergitter A nicht mehr die gesamte Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Tal 0 konzentriert, sondern nach Maßgabe von Ω sind Anteile von +1 und -1 beigemischt; $\langle Q_{3A} \rangle$ nimmt mit zunehmendem Ω ab. Für Untergitter B dagegen ist wegen der

ungeraden Grundzustandswellenfunktion die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ausschließlich auf die Potentialminima +1 und -1 konzentriert; der Wert $\langle Q_{3B} \rangle = -\frac{1}{2}$ ist unabhängig von Ω .

Es ist uns möglich, die Ω -Abhängigkeit von $\langle Q_{3A} \rangle$ für $T \rightarrow 0$ analytisch anzugeben. Mit den oben eingeführten Größen A und B erhalten wir

$$\langle Q_{3A} \rangle = -\frac{1}{2} \left(e^{-\beta \epsilon_1} + \frac{2-2A^2}{A^2+2} e^{-\beta \epsilon_2} + \frac{2-2B^2}{B^2+2} e^{-\beta \epsilon_3} \right)$$

Sehen wir uns die Energieeigenwerte ϵ_i für Untergitter A an, so ergibt sich, daß nur

$$\epsilon_3 = \frac{1}{4} (\Omega - F_{3A} - \sqrt{9F_{3A}^2 + 6F_{3A}\Omega + 9\Omega^2}) < 0,$$

wobei $F_{3A} = -2\langle Q_{3B} \rangle = 1$ gilt. Da bei der Mittelwertbildung mit $T \rightarrow 0$ $\beta \rightarrow \infty$ geht, trägt nur der dritte Term der Summe wegen des positiven Exponenten zum Ergebnis bei; analoges gilt für die Zustandssumme.

Aus dieser Überlegung erhält man für die Ω -Abhängigkeit von $\langle Q_{3A} \rangle$

$$\langle Q_{3A} \rangle_{T \rightarrow 0} = \frac{B^2 - 1}{B^2 + 2}.$$

Die Auswertung dieser Beziehung haben wir in Figur 10 aufgetragen.

Für $\Omega/F \ll 1$ können wir diesen Ausdruck entwickeln. Wegen $B \gg 1$ gilt

$$\langle Q_{3A} \rangle_{T \rightarrow 0} = \frac{B^2 - 1}{B^2 + 2} \approx 1 - \frac{3}{B^2} \quad 3B^{-2} \approx \frac{\frac{1}{3}(\frac{\Omega}{F})^2}{1 - \frac{1}{3}\frac{\Omega}{F} + \frac{1}{3}(\frac{\Omega}{F})^2} \approx \frac{1}{3}(\frac{\Omega}{F})^2$$

$$\langle Q_{3A} \rangle_{T \rightarrow 0} \approx 1 - \frac{1}{3}(\frac{\Omega}{F})^2.$$

Um die Untergitterverzerrungen im ganzen Temperaturintervall zu erhalten, wurde das Selbstkonsistenzproblem numerisch gelöst. Das Resultat für $\Omega = \frac{1}{4}v$ zeigt Figur 11. Ausserdem haben wir die Tunnelenergie in der Form $\langle H^{JT} \rangle / \Omega$ für die beiden Untergitter eingezeichnet. Figur 12 zeigt den primären Ordnungsparameter $\langle Q_{3A} \rangle - \langle Q_{3B} \rangle$ sowie den induzierten Ordnungsparameter $\langle Q_{3A} \rangle + \langle Q_{3B} \rangle$. Diese stimmen wie auch die Untergitterverzerrungen selbst mit den bereits untersuchten Verhältnissen für $\Omega=0$ überein; zwei wesentliche Abweichungen sind der oben diskutierte von 1 abweichende Sättigungswert von $\langle Q_{3A} \rangle$ und die gegenüber $\Omega=0$ zu tieferen Temperaturen hin verschobene Übergangstemperatur $(T_C(\Omega)/T_C(0) = .97$ für $\Omega = \frac{1}{4}v$). Diese Verschiebung ist so zu verstehen, daß die Möglichkeit des Tunnelns die ungeordnete Phase charakterisierende energetische Gleichverteilung auf die drei Potentialminima schon bei tieferen Temperaturen erzeugt.

Für $T \rightarrow 0$ können wir jetzt noch den Mittelwert der Tunnelenergie der beiden Untergitter diskutieren. Diesen haben wir berechnet als

$$\langle H^{JT} \rangle = -\frac{1}{2} \frac{\Omega}{2} \left(e^{-\beta \epsilon_1} + \frac{4A-2}{A^2+2} e^{-\beta \epsilon_2} + \frac{4B-2}{B^2+2} e^{-\beta \epsilon_3} \right)$$

Wie wir oben bereits gezeigt haben, ist für Untergitter A bei $T=0$

ϵ_3 der einzige negative Energieeigenwert. Da für die Zustandssumme Z

dieselben Verhältnisse vorliegen, erhalten wir

$$\langle H_A^{\text{JT}} \rangle_{T \rightarrow 0} = -\Omega \frac{2B-1}{B^2+2}.$$

Bei Untergitter B gilt $F_{3B}^{\text{mol}} = -2\langle Q_{3A} \rangle \geq -2$, damit werden E_1 und $E_3 \leq 0$.

$$\langle H_B^{\text{JT}} \rangle_{T \rightarrow 0} = -\frac{1}{2}\Omega.$$

Eine Näherungsrechnung läßt sich für $\langle H_A^{\text{JT}} \rangle$ und $\Omega/F \ll 1$ durchführen.

Mit der Definition von B und $F = F_{3A}^{\text{mol}} = -2\langle Q_{3A} \rangle = 1$ gilt wegen $B \gg 1$

$$-\frac{1}{\Omega} \langle H_A^{\text{JT}} \rangle = \frac{2B-1}{B^2+2} \approx (2B-1)/B^2 \approx \frac{\frac{1}{2} \frac{\Omega}{F} - \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega}{F}\right)^2}{1 - \frac{1}{2} \frac{\Omega}{F} + \frac{1}{2} \left(\frac{\Omega}{F}\right)^2} \approx \frac{2}{3} \frac{\Omega}{F} - \frac{1}{3} \left(\frac{\Omega}{F}\right)^2.$$

Als Näherung für die mittlere Tunnelenergie erhalten wir im Fall starker Lokalisierung den Ausdruck

$$\langle H_A^{\text{JT}} \rangle \approx -\frac{2}{3} \frac{\Omega}{F} + \frac{1}{3} \frac{\Omega^2}{F^2}.$$

Die Mittelwerte der Operatoren S_x und E_2 wollen wir jetzt noch für denselben Grenzfall angeben; man erhält sie aus den exakten analytischen Gleichungen durch Entwicklung nach Potenzen von Ω/F

$$\langle S_{xA} \rangle_{T \rightarrow 0} \approx \frac{2\sqrt{3}}{3} \left(\frac{\Omega}{F} - \frac{1}{3} \left(\frac{\Omega}{F}\right)^2 \right) \quad \langle S_{xB} \rangle_{T \rightarrow 0} = 0$$

$$\langle E_{2A} \rangle_{T \rightarrow 0} \approx \frac{1}{3} \left(\frac{\Omega}{F}\right)^2 - \frac{1}{24} \left(\frac{\Omega}{F}\right)^3 \quad \langle E_{2B} \rangle_{T \rightarrow 0} = -1.$$

Zum Abschluss dieser Überlegungen wollen wir uns noch die Mittelwerte der Pseudospinoperatoren für Temperaturen oberhalb des Phasenübergangspunktes, d.h. $F_3/\Omega = 0$ überlegen, deren Eigenwerte und Eigenvektoren wir bereits angegeben haben. Wir erhalten

$$\langle S_x \rangle = \frac{2\sqrt{3}}{3} (e^{1/2\beta\Omega} - e^{-\beta\Omega}) \quad Z = 2 e^{1/2\beta\Omega} + e^{-\beta\Omega}$$

$$\langle E_2 \rangle = \frac{-2}{3\Omega} (e^{1/2\beta\Omega} - e^{-\beta\Omega}).$$

Das wesentliche Ergebnis besteht darin, dass $\langle S_x \rangle$ und $\langle E_2 \rangle$ jetzt linear abhängig werden und damit durch eine der beiden Größen ausdrückbar sind; wegen $F_{3A} = F_{3B} = 0$ müssen die Untergitter nicht mehr unterschieden werden.

$$\langle E_2 \rangle = -\frac{\sqrt{3}}{2} \langle S_x \rangle$$

Auch die mittlere Tunnelenergie nimmt eine einfache Form an

$$\langle H^{\text{JT}} \rangle = -\frac{\Omega}{2} (e^{1/2\beta\Omega} - e^{-\beta\Omega}).$$

In der Grenze $T \rightarrow \infty$ verschwinden alle Mittelwerte $\propto \frac{1}{2}\beta\Omega$.

Die Stabilität der Q_3 -Ordnung erfordert, dass die Eigenwerte der temperaturabhängigen kollektiven Suszeptibilität alle positiv sind; der Phasenübergangspunkt wird durch das Divergieren eines oder mehrerer Eigenwerte angezeigt. Für die am Ende des letzten Abschnitts eingeführte reziproke kollektive Suszeptibilität bedeutet dies das Verschwinden mindestens eines Eigenwertes. Diese Eigenwerte sind in Figur 13 als Funktion der Temperatur aufgetragen; das erwartete Verhalten liegt vor.

Die numerisch erhaltene Übergangstemperatur $T_c(\Omega)$ lässt sich näherungsweise auch analytisch bestimmen. Dazu suchen wir, von der Hochtemperaturphase kommend, die Temperatur, für die die kollektive Suszeptibilität divergiert. Für $T \gg T_c$ ist die Einteilchenssuszeptibilität diagonal, da die Nebendiagonalglieder verschwinden. Geht man von der Basis $(Q_{3A}, Q_{2A}, Q_{3B}, Q_{2B})$ zu der Basis

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (Q_{3A} + Q_{3B}, Q_{3A} - Q_{3B}, Q_{2A} + Q_{2B}, Q_{2A} - Q_{2B})$$

über, so ist auch die Wechselwirkungsmatrix $\underline{v}_q$ diagonal. Deswegen lässt sich die Bedingung für das Divergieren der kollektiven Suszeptibilität

$$\underline{\chi}^q = (\underline{1} - \underline{\chi}^s \underline{v}_q)^{-1} \underline{\chi}^s$$

schreiben als

$$\underline{1} - \underline{\chi}^s \underline{v}_q = \underline{1} - \underline{v} \begin{pmatrix} -\chi_{33}^s & \chi_{33}^s & 0 \\ 0 & -\chi_{33}^s & \chi_{22}^s \\ 0 & \chi_{22}^s & \chi_{22}^s \end{pmatrix} = 0.$$

Benutzt man die Eigenwerte und Eigenvektoren des MFA-Hamiltonoperators zur Bestimmung der Einteilchenssuszeptibilität

$$\chi_{ij}^s = \frac{1}{\epsilon} \sum_{k,l} \langle k | Q_i | l \rangle \langle l | Q_j | k \rangle (e^{-\beta \epsilon_l} - e^{-\beta \epsilon_k})^{-1} \frac{1}{\epsilon_k - \epsilon_l},$$

so erhält man zur Bestimmung der Phasenübergangstemperatur $T_c(\Omega)$ die Gleichung

$$0 = 1 - \nu \chi_{ii}^s = 1 - \frac{\nu}{3\Omega} [\beta e^{+\beta\Omega} - \frac{4}{3\Omega} (e^{-\beta\Omega} - e^{\frac{1}{2}\beta\Omega})].$$

Für $\Omega \ll 1, \beta \approx 1$ können wir χ_{ii}^s entwickeln; bis zur Ordnung $O(\Omega^2)$ ergibt sich

$$\chi_{ii}^s = \frac{1}{\epsilon} [\beta e^{+\beta\Omega} - \frac{4}{3\Omega} (e^{-\beta\Omega} - e^{\frac{1}{2}\beta\Omega})] [2e^{+\beta\Omega} + e^{-\beta\Omega}]^{-1} \approx \frac{1}{\epsilon} \beta (1 - \frac{1}{8}(\beta\Omega)^2).$$

Damit wird die Übergangstemperatur näherungsweise durch die Gleichung

$$\nu\beta_c = 2 + \frac{1}{4}(\beta_c\Omega)^2$$

festgelegt. Bis zur Ordnung $O(\Omega^2)$ erhalten wir

$$\beta_c = \frac{2}{\nu} + \frac{\Omega^2}{\nu^3}$$

und daraus mit $\beta = 1/T$

$$T_c = \frac{1}{2}\nu \left(1 - \frac{1}{2} \frac{\Omega^2}{\nu^2}\right).$$

Diese Näherungslösung stimmt für hinreichend kleine Werte der Tunnelkonstanten Ω mit den numerischen Ergebnissen gut überein.

III.3 Q₂-ORDNUNG

Als nächstes untersuchen wir die Q₂-antiferro-Ordnung; wie bei der Q₃-Ordnung legen wir zweckmässigerweise die Symmetrieachse in die Q₃-Richtung. Der zugehörige Hamilton-Operator eines Einzelkomplexes lässt sich schreiben als

$$H_{A,B} = H_{A,B}^{ST} - F_3^{A,B} Q_3 - F_2^{A,B} Q_2 = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} -F_3 + \sqrt{3} F_2 & \Omega & -\Omega \\ \Omega & 2F_3 & \Omega \\ -\Omega & \Omega & -F_3 - \sqrt{3} F_2 \end{pmatrix},$$

wobei für die Molekularfelder der verschiedenen Untergitter der Zusammenhang

$$F_3^A = F_3^B, \quad F_2^A = -F_2^B$$

gilt. Im Folgenden werden wir nicht nur die Kennzeichnung der Zelle, sondern auch die des Untergitters der Übersichtlichkeit wegen weglassen. Die Säkulargleichung dieses Hamilton-Operators hat die Form

$$F^3 - 3F(\Omega^2 + F_3^2 + F_2^2) + 2(F_3^3 - \Omega^3 - 3F_3 F_2^2) = 0.$$

Da diese Gleichung nicht aufgrund von Symmetrien zerfällt, ist keine analytische Diagonalisierung des Hamilton-Operators möglich; da speziell der Spiegeloperator P nicht mehr mit dem Hamilton-Operator vertauscht, können die Eigenfunktionen nicht mehr wie bei der Q₃-Ordnung nach gerade oder ungerade klassifiziert werden. Da der Hamilton-Operator aber symmetrisch bezüglich seiner Hauptdiagonalen ist, muss er reelle Eigenwerte und Eigenvektoren besitzen. Ausserdem kann gezeigt werden, dass die Mittelwerte ungerader Operatoren sich für die beiden Untergitter nur durch das Vorzeichen unterscheiden, während die Mittelwerte gerader Operatoren identisch sind. Nachdem wir diese Eigenschaft nachgewiesen haben, genügt für die weitere Diskussion die Untersuchung der Eigenschaften eines Untergitters. Wir wählen dazu das Untergitter mit einem positiven Wert von $\langle Q_2 \rangle$, welches wir sonst mit A bezeichnen werden.

Sei T der Operator, der die Untergitter vertauscht; dieser Operator ist ursprünglich der Translationsoperator um einen Gittervektor. Dann kann man den Hamilton-Operator des einen Untergitters durch eine orthogonale Transformation mit dem Spiegeloperator P und anschliessender Vertauschung der Untergitter durch den Operator T aus dem Hamilton-Operator des anderen Untergitters erzeugen, z.B. in der Form

$$T H_B = P H_A P^{-1} = P H_A P.$$

Somit ist der Operator $\tilde{H}_B = P H_A P$ mit dem Operator H_B bis auf die Benennung der Untergitter identisch, die die Molekularfelder klassi-

fiziert. Deswegen können wir die folgende Gleichung aufstellen

$$\langle Q \rangle_A = \frac{1}{2} \pm \theta e^{-\Lambda \Lambda_0} = \frac{1}{2} \pm \rho \theta \rho e^{-\Lambda \Lambda_0} = \pm \frac{1}{2} \pm \theta e^{-\Lambda \Lambda_0} = \pm \langle Q \rangle_B.$$

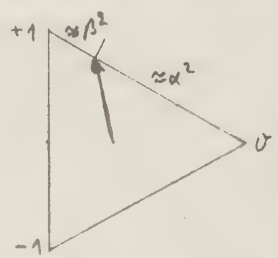
Die numerische Behandlung des selbstkonsistenten MFA-Problems für einen Wert der Tunnelkonstante von $\frac{1}{4}v$ gibt uns die Temperaturabhängigkeit der Untergitterverzerrungen und der Jahn-Teller-Energien (Fig. 14, 15); ausserdem die Abhängigkeit der Untergitterverzerrungen von der Tunnelkonstanten Ω für $T=0$ (Fig. 17, 18). Die Suszeptibilität der Q_2 -Ordnung zeigt uns Figur 16; in dieser Figur sind die Eigenvektoren, die zu den einzelnen Suszeptibilitäts-Eigenwerten gehören, dargestellt. Es gibt symmetrische Eigenvektoren und solche, die die Symmetrie zerstören. Die Instabilität dieser Ordnung, d.h. der negative Eigenwert der Suszeptibilität, tritt für eine symmetriezerstörende Abweichung vom Gleichgewichtswert auf. $T_c(\Omega)$ ist aus χ_Q^T wie für die Q_3 -Ordnung genähert zu bestimmen.

Zusammenfassend lässt sich folgendes sagen: Die Untergitterverzerrungen verlaufen als Funktion der Temperatur qualitativ wie für den Fall $\Omega=0$, der Sättigungswert $|\langle Q \rangle|=1$ wird allerdings nicht mehr erreicht. Trägt man die Punkte, die der Untergitterverzerrung entsprechen, mit der Temperatur als Parameter in das Dreieck ein, das den erlaubten Bereich der Q_3 - Q_2 -Ebene darstellt, so erhält man Figur 15. Die Untergitterverzerrung weicht für $T=0$ erheblich von der 120° -Richtung ab, die für $\Omega=0$ eingenommen wird; die Möglichkeit des Tunnelns verlegt auch für $T=0$ einen Teil der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in die $Q_3=1$ -Ecke. Mit zunehmender Temperatur wird $\langle Q \rangle$ immer mehr in die Q_2 -Richtung abgelenkt, bis schliesslich knapp unterhalb des Umwandlungspunktes nur noch eine Q_2 -Komponente vorliegt. Für die Q_2 -Ordnung ist der primäre Ordnungsparameter proportional zu $\langle Q_2 \rangle$, der induzierte Ordnungsparameter proportional zu $\langle Q_3 \rangle$. Die Suszeptibilität (Fig. 16) zeigt die Instabilität dieser Struktur, ein Eigenwert der inversen Suszeptibilität ist für den ganzen Temperaturbereich $T \leq T_c$ negativ.

Eine Untersuchung des Wertes der Untergitterverzerrung $\langle Q \rangle$ für $T=0$ in Abhängigkeit von der Tunnelkonstanten Ω zeigt Figur 17. Von den Sättigungswerten für $\Omega=0$, $\langle Q_3 \rangle = -.5$ und $\langle Q_2 \rangle = \sqrt{3}/2$, die $|\langle Q \rangle|=1$ entsprechen, fallen beide Grössen mit wachsendem Ω stark ab. Diese Werte in Abhängigkeit vom Parameter Ω/v sind in Figur 18 in den erlaubten Dreiecksbereich eingezeichnet. Der Abstand des $\Omega=0$ entsprechenden Punktes von der Aussenlinie beträgt etwa 10^{-6} in Einheiten von $\langle Q \rangle$, für $\Omega=.5$ beträgt er 10^{-3} . Man kann also sa-

gen, dass der Punkt, der der Untergitterverzerrung entspricht, zumindest für $\Omega \approx 4.5$ auf der Dreieckseite entlangläuft.

Da eine ausschliessliche numerische Behandlung des Problems unbefriedigend ist, wollen wir noch den Versuch einer Näherungsrechnung unternehmen; es interessiert uns dabei besonders die Ω -Abhängigkeit des Anfangswertes von $\langle Q \rangle$ für $T=0$. Das Ergebnis der numerischen Untersuchung legt uns folgendes Vorgehen nahe: Für $\Omega=0$ ist die gesamte Wellenfunktion des Untergitters A im Tal +1 konzentriert, $\langle Q \rangle$ liegt genau in der Dreiecksecke. Mit wachsendem Ω tunnelt ein Teil der Wellenfunktion in das Tal 0; der Wert von $\langle Q \rangle$ liegt auf dem Dreiecksrand. Die Grundzustandswellenfunktion hat die Form



$$\varphi_0 = \alpha a + \beta b + \gamma c.$$

$a=(1,0,0)$ ist die zu Tal 1 gehörende Wellenfunktion, $b=(0,1,0)$ bzw. $c=(0,0,1)$ die Wannier-Funktion von Tal 0 und -1. Für die Koeffizienten der Gesamtwellenfunktion gilt $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$. Für hinreichend kleines Ω ist $\alpha \approx 1$. Die Beimischung der Wellenfunktion von Tal -1 ist, wie wir oben gesehen haben, für kleines Ω sehr gering; wir nehmen deswegen $\gamma \approx 0(\beta^3)$ an. Unter diesen Umständen hat die bis zur Ordnung β^4 auf 1 normierte Grundzustandswellenfunktion die Form

$$\varphi_0 = (1 - \frac{1}{2}\beta^2 - \frac{1}{8}\beta^4, \beta, \gamma).$$

In dieser Näherung haben die Operatoren Q_3 und Q_2 und die Jahn-Teller-Energie im Grundzustand die Erwartungswerte

$\langle \varphi_0 | Q_3 | \varphi_0 \rangle = -\frac{1}{2}(1-3\beta^2)$, $\langle \varphi_0 | Q_2 | \varphi_0 \rangle = \frac{1}{2}\sqrt{3}(1-\beta^2)$, $\langle \varphi_0 | H^{JT} | \varphi_0 \rangle = -\beta\Omega$; der Abstand von der Dreiecksecke +1 beträgt $\Delta = 3\beta^2$. Die Grundzustandsenergie E_0 ist durch $\langle \varphi_0 | H^{JT} - \frac{1}{2}F_3 Q_3 | \varphi_0 \rangle$ gegeben, wobei die Symmetrie der Ordnung $F_3 = -2\langle Q_3 \rangle$ und $F_2 = 2\langle Q_2 \rangle$ verlangt; beide Molekularfelder sind auf die Wechselwirkungskonstante v normiert.

$$E_0 = -1/2 - \beta\Omega + \frac{3}{8}\beta^4.$$

Die Bestimmung des Minimums bezüglich β liefert die Bedingung

$$\beta = (\Omega/6)^{1/3} \approx 0.55 \Omega^{1/3}.$$

Weiterhin sind die Mittelwerte der Pseudospinoperatoren S_x, E_2 , und T_2 in dieser Näherung für den weiteren Verlauf der Untersuchung von Interesse.

$$\langle \varphi_0 | S_x | \varphi_0 \rangle = \langle \varphi_0 | T_2 | \varphi_0 \rangle = \frac{1}{2}\sqrt{3}(2\beta - \frac{1}{2}\beta^3)$$

$$\langle \varphi_0 | E_2 | \varphi_0 \rangle = 2\gamma$$

Diese Näherungs-Ergebnisse stimmen sehr gut mit den numerischen Resultaten überein; die Annahme $\gamma \propto \beta^3$ wird in der Form $\gamma = O(\beta^3)$ bestätigt.

Zur Vorbereitung der Behandlung der dynamischen Eigenschaften haben wir in Figur 19 die Temperaturabhängigkeit der Energie-Eigenwerte des MFA-Hamilton-Operators der Q_2 -Ordnung aufgetragen.

IV. DYNAMISCHE EIGENSCHAFTEN

IV.1 BEWEGUNGSGLEICHUNGEN IN RPA-NÄHERUNG

Die Dynamik unseres Systems wollen wir mit Hilfe der Methode der linearisierten Bewegungsgleichungen im Pseudospinraum in Random-Phase-Approximation behandeln¹². Dazu werden wir zunächst diese Methode kurz beschreiben und anschliessend an unser System anpassen.

Die Bewegungsgleichungen für die lokalen Pseudospinoperatoren ergeben sich aus deren Kommutator mit dem Hamiltonoperator H

$$\dot{Q}_i = -i [Q_i, H],$$

wobei der Hamiltonoperator in MFA-Näherung

$$H_i = -\frac{1}{2} \Omega (\sqrt{3} S_{x_i} - E_{z_i}) - F_i^{\text{mol}} \cdot Q_i$$

benutzt wird. Aus den mit Hilfe der Kommutatoren für die $S=1$ Pseudospinoperatoren (Tab. 2) gewonnenen Bewegungsgleichungen erhält man Beziehungen zwischen den Gleichgewichtswerten

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \sqrt{3} F_2^{\text{mol}} \langle S_x \rangle + \frac{1}{2} (3 F_3^{\text{mol}} - \Omega) \langle T_z \rangle + \frac{\Omega}{2} \langle S_z \rangle &= 0 \\ -\frac{1}{2} \sqrt{3} F_2 \langle T_z \rangle + \frac{1}{2} (3 F_3^{\text{mol}} + \Omega) \langle S_x \rangle + \frac{\Omega}{2} (\sqrt{3} \langle E_1 \rangle + \langle E_2 \rangle) &= 0 \\ -\sqrt{3} F_2 \langle E_2 \rangle + \frac{\Omega}{2} \langle T \rangle - \Omega \langle S_z \rangle &= 0. \end{aligned}$$

Als lineare Antwort auf eine Änderung des Molekularfeldes ergibt sich der Beitrag

$$-i\omega \langle \delta Q_i(\omega) \rangle = \underline{M}_i \langle \delta Q_i(\omega) \rangle + \underline{N}_i \delta F_i^{\text{mol}}(\omega);$$

Vektoren und Matrizen haben die Dimension 8; $\underline{M}$ und $\underline{N}$ sind in Tabelle 3 gegeben. Die Änderung des Mittelwertes $\langle O \rangle$ wirkt sich als Änderung des Molekularfeldes aus

$$\delta F_i^{\text{mol}}(\omega) = \sum_j \underline{V}_{ij} \langle \delta Q_j(\omega) \rangle,$$

hierbei ist $\underline{V}_{11}$ die Wechselwirkungsmatrix im Pseudospinraum. Wendet man jetzt diese Methode auf unser Zweiuntergittersystem an, so erhalten wir als Bedingung für die Anregungsfrequenzen nach durchgeführter Fouriertransformation

$$(-i\omega \underline{1} - \underline{M} - \underline{N} \cdot \underline{V}_q) \begin{pmatrix} \delta Q_A^q(\omega) \\ \delta Q_B^q(\omega) \end{pmatrix} = 0.$$

Dabei haben wir die 16-dimensionalen Matrizen

$$\underline{M} = \begin{pmatrix} \underline{M}_A & 0 \\ 0 & \underline{M}_B \end{pmatrix}, \quad \underline{N} = \begin{pmatrix} \underline{N}_A & 0 \\ 0 & \underline{N}_B \end{pmatrix}, \quad \underline{V}_q = \begin{pmatrix} 0 & \underline{V}_{q+q_R} \\ \underline{V}_{q+q_R} & 0 \end{pmatrix}$$

eingeführt; wir untersuchen nur den Fall $q=0$. Im weiteren werden wir aus Gründen der Übersichtlichkeit den Index q bei den Pseudospinoperatoren weglassen. Unter den Anregungsfrequenzen treten so viel $\omega=0$ -Moden auf, wie MFA-Konstanten der Bewegung existieren; dies sind H^{mol} und $(H^{\text{mol}})^2$ für jedes der beiden Untergitter.

IV.2 Q₃-ORDNUNG

Für die Gleichgewichtswerte der Q₃-Ordnung erhalten wir aus dem Verschwinden der statischen Anteile der Bewegungsgleichungen die Bedingung

$$\langle S_y \rangle_A = \langle S_y \rangle_B = \langle T_1 \rangle_A = \langle T_1 \rangle_B = \langle T_2 \rangle_A = \langle T_2 \rangle_B = \langle T_3 \rangle_A = \langle T_3 \rangle_B = 0,$$

die mit der bei den statischen Eigenschaften abgeleiteten Forderung übereinstimmt, dass die Mittelwerte ungerader Operatoren verschwinden; zusätzlich müssen die Mittelwerte der Gleichung

$$\frac{\Omega}{2} (3F_3^{\text{mod}} + \Omega) \langle S_x \rangle + \Omega (\sqrt{3} \langle E_1 \rangle + \langle E_2 \rangle) = 0$$

für beide Untergitter genügen. Das Gleichungssystem zur Bestimmung der Anregungsfrequenzen zerfällt für diese Ordnung in zwei irreduzible Bestandteile. Der eine Unterraum wird durch die geraden Operatoren der beiden Untergitter gebildet, der andere durch die entsprechenden ungeraden Operatoren; beide Räume haben die Dimension 8.

Im weiteren werden wir zweckmässigerweise alle Grössen auf die Phasenübergangstemperatur für $\Omega=0, T_C = \frac{v}{2}$, normieren; v ist dabei die Wechselwirkungskonstante, die wir in Abschnitt II.3 eingeführt haben.

Untersuchen wir zuerst das Gleichungssystem für die Anregungsfrequenzen der geraden Operatoren.

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}[3F_{3A}+\Omega] & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}\Omega & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}\Omega & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}[3F_{3A}+\Omega] & \frac{\sqrt{3}}{2}\Omega & \frac{1}{2}\Omega & 0 & 0 & 3\frac{\Omega}{2}\langle S_{xA} \rangle & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}[3F_{3B}+\Omega] \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}\Omega \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}\Omega \\ 0 & 3\frac{\Omega}{2}\langle S_{xB} \rangle & 0 & 0 & \frac{1}{2}[3F_{3B}+\Omega] & \frac{\sqrt{3}}{2}\Omega & \frac{1}{2}\Omega & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \delta S_{xA} \\ \delta E_{1A} \\ \delta E_{2A} \\ \delta T_{1A} \\ \delta S_{xB} \\ \delta E_{1B} \\ \delta E_{2B} \\ \delta T_{1B} \end{bmatrix} = i\omega \begin{bmatrix} \delta S_{xA} \\ \delta E_{1A} \\ \delta E_{2A} \\ \delta T_{1A} \\ \delta S_{xB} \\ \delta E_{1B} \\ \delta E_{2B} \\ \delta T_{1B} \end{bmatrix}.$$

Dieses System können wir analytisch lösen; es hat die Säkulargleichung

$$\omega^8 - \left[\frac{1}{4}(3F_{3A}+\Omega)^2 + \frac{1}{4}(3F_{3B}+\Omega)^2 + 4\Omega^2 \right] \omega^6 + \left[\left\{ \frac{1}{4}(F_{3A}+\Omega)^2 + 2\Omega^2 \right\} \left\{ \frac{1}{4}(F_{3B}+\Omega)^2 + 2\Omega^2 \right\} - \frac{91}{8}\Omega^2 \langle S_{xA} \rangle \langle S_{xB} \rangle \right] \omega^4 = 0.$$

Es ergeben sich vier verschwindende Lösungen $\omega=0$ und vier von Null verschiedene Lösungen aus

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{4}(F_{3A}+\Omega)^2 + \frac{1}{4}(F_{3B}+\Omega)^2 + 4\Omega^2 \pm \sqrt{\left[\frac{1}{4}(3F_{3A}+\Omega)^2 - (3F_{3B}+\Omega)^2 \right]^2 + 64\Omega^2 \langle S_{xA} \rangle \langle S_{xB} \rangle} \right].$$

Die Lösungen treten je paarweise mit entgegengesetzten Vorzeichen auf. Figur 20 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Normalfrequenzen für den Wert $v/4$ der Tunnelkonstante Ω ; es sind nur die positiven Frequenzen eingezeichnet. Eine detaillierte Diskussion wird unten erfolgen.

Aus dem obigen Gleichungssystem erhalten wir auch die zu den ein-

zelnen Lösungen gehörenden Eigenvektoren. Aus den Beziehungen zwischen den Eigenvektorkomponenten lässt sich zeigen, dass für die $\omega \neq 0$ Moden die beiden Grössen 'Energie' und 'Spiegelung an der Q_3 -Achse' konstant sind

$$\delta H = -\frac{1}{2}\Omega(\sqrt{2}\delta s_x - \delta \varepsilon_2) + \frac{\Omega}{2}F_3\delta \varepsilon_1 = 0 \quad \delta P = \delta \varepsilon_1 - \sqrt{3}\delta \varepsilon_2 = 0,$$

und zwar für beide Untergitter. Ausserdem kann man zeigen, dass die Bedingung

$$\delta \dot{Q}_3 = i\omega \delta Q_3$$

für die beiden Untergitter gilt, wie wir es aufgrund der durchgeführten Fouriertransformation in den Frequenz-Raum verlangen müssen. Damit unterscheiden sich die zu den betragsmässig gleichen Eigenwerten gehörigen Eigenvektoren nur durch die Vorzeichenbeziehungen zwischen den einzelnen Komponenten.

Mit diesen Kenntnissen können wir uns jetzt die wesentlichen Aspekte der aus den Eigenvektoren des Pseudospinraumes gewonnenen physikalischen 'Eigenvektoren' ansehen; dabei genügt der in Figur 21 und 22 gegen die Temperatur aufgetragene Verlauf der Schwingung der Koordinate δQ_3 für die beiden Moden $\omega_1^{(e)}, \omega_2^{(e)}$. Besonders auffällig ist der Wechsel des dominierenden Anteils bei $T \approx 7$. Für die Moden mit $\omega = 0$ dagegen gelten nicht mehr die Bedingungen, die zu $\delta H_A = \delta H_B = \delta P_A = \delta P_B = 0$ geführt haben; alle vier sind endlich und spannen den vierdimensionalen Unterraum auf, der zu der vierfachen Lösung $\omega = 0$ gehört. Ausserdem verschwindet die Schwingung des Impulses wegen $\delta \dot{Q}_3 = i\omega \delta Q_3$ für beide Untergitter.

Für Temperaturen oberhalb des Phasenumwandlungspunktes zerfällt das Gleichungssystem zur Bestimmung der Normal Modes nochmals in zwei vierdimensionale irreduzible Unterräume. Die Basisvektoren werden von Summe bzw. Differenz gleichartiger Operatoren der beiden Untergitter gebildet; dies ist der höheren Symmetrie des ungeordneten Systems angepasst. Die Schwingungen lassen sich nach Ferro- und Antiferro-Symmetrie einteilen. Zu den Ferro-Schwingungen gehören die Frequenzen

$$\omega_f^2 = \frac{9}{4}(\Omega^2 + \sqrt{2}\Omega\langle s_x \rangle),$$

zu den Antiferro-Schwingungen die durch

$$\omega_a^2 = \frac{9}{4}(\Omega^2 - \sqrt{2}\Omega\langle s_x \rangle)$$

bestimmten kleineren Werte. Die vier restlichen Lösungen pro Unterraum haben die Frequenz $\omega = 0$. Auch hier gelten konsequenterweise die für die Moden $\omega \neq 0$ unterhalb des Umwandlungspunktes aufgezeigten

Eigenschaften der physikalischen Eigenvektoren: $\delta H=0, \delta P=0, \delta \dot{Q}_3 = i\omega \delta Q_3$. Die ferro- und antiferro-artigen δQ_3 -Moden für $T > T_C$ sind ebenfalls in Figur 21 und 22 eingezeichnet.

Wenden wir uns jetzt dem Unterraum der ungeraden Operatoren zu. Folgendes lineare Gleichungssystem legt die Normal-Frequenzen und zugehörigen Eigenvektoren fest

$$\begin{bmatrix} 0 & \frac{1}{12}\Omega & \frac{1}{2}(3F_3-\Omega) & 0 & 0 & \frac{3}{2}\langle S_{x0} \rangle & 0 & 0 \\ -\frac{1}{12}\Omega & 0 & 0 & \Omega & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}(3F_3-\Omega) & 0 & 0 & -\frac{1}{12}\Omega & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\Omega & \frac{1}{12}\Omega & 0 & 0 & 3\langle E_{20} \rangle & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2}\langle S_{x0} \rangle & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{12}\Omega & \frac{1}{2}(3F_3-\Omega) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{12}\Omega & 0 & 0 & \Omega \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}(3F_3-\Omega) & 0 & 0 & -\frac{1}{12}\Omega \\ 0 & 3\langle E_{20} \rangle & 0 & 0 & 0 & -\Omega & \frac{1}{12}\Omega & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \delta S_{yA} \\ \delta S_{zA} \\ \delta T_{2A} \\ \delta T_{3A} \\ \delta S_{yB} \\ \delta S_{zB} \\ \delta T_{2B} \\ \delta T_{3B} \end{bmatrix} = i\omega \begin{bmatrix} \delta S_{yA} \\ \delta S_{zA} \\ \delta T_{2A} \\ \delta T_{3A} \\ \delta S_{yB} \\ \delta S_{zB} \\ \delta T_{2B} \\ \delta T_{3B} \end{bmatrix}$$

Daraus erhalten wir die Säkulargleichung

$$\begin{aligned} & \left[\omega^4 - \left(\frac{1}{4}(3F_3-\Omega)^2 + 2\Omega^2 \right) \omega^2 + \frac{9}{4}F_3^2\Omega^2 \right] \left[\omega^4 - \left(\frac{1}{4}(3F_3-\Omega)^2 + 2\Omega^2 \right) \omega^2 + \frac{9}{4}F_3^2\Omega^2 \right] \\ & - \Omega^2 \left[3\left(\frac{1}{12}\langle S_{x0} \rangle - \langle E_{20} \rangle \right) \omega^2 - \frac{3}{4}F_{2A}\langle E_{20} \rangle(3F_3-\Omega) + \frac{3}{4}F_{3A}\langle S_{x0} \rangle \right] * \\ & * \left[-3\left(\frac{1}{12}\langle S_{x0} \rangle - \langle E_{20} \rangle \right) \omega^2 - \frac{3}{4}F_{3B}\langle E_{20} \rangle(3F_3-\Omega) + \frac{3}{4}F_{3B}\langle S_{x0} \rangle \right] = 0. \end{aligned}$$

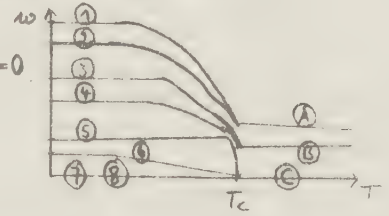
Eine allgemeine Lösung dieses Polynoms vierten Grades in ω^2 ist zwar prinzipiell möglich, aber weder mit angemessenem Aufwand zu erreichen noch in eine weiterverwertbare übersichtliche Form zu bringen. Wir begnügen uns daher mit der Überprüfung der numerischen Ergebnisse für einige markante Punkte, insbesondere der Lösungen für $T \rightarrow 0$. Die numerisch erhaltenen Ergebnisse sind zusammen mit den Anregungsfrequenzen der geraden Operatoren in Figur 20 als Funktion der Temperatur eingezeichnet.

Auch die Eigenvektoren dieses Gleichungssystems zwischen Pseudospinoperatoren transformieren wir auf physikalische Größen. Aus den Beziehungen zwischen den Eigenvektorkomponenten lässt sich wieder die lineare Abhängigkeit zwischen Impuls- und Koordinatenschwingung herleiten; es gilt $\delta \dot{Q}_2 = i\omega \delta Q_2$. Die interessierenden Größen $\delta Q_2, \delta J_0$ und δB haben wir für die positiven Frequenz-Eigenwerte in den Figuren 23 bis 26 gegen die Temperatur aufgetragen; dabei numerieren wir die Moden in der Reihenfolge abnehmenden Betrages ihrer Frequenzen.

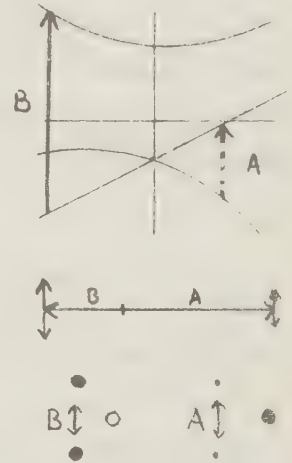
Für die Verhältnisse oberhalb des Umwandlungspunktes ist wieder das Zerfallen des Gleichungssystems in zwei irreduzible Bestandteile mit ferro- und antiferro-Symmetrie bestimmend. Wegen der linearen Abhängigkeit von $\langle S_x \rangle$ und $\langle E_1 \rangle$, die wir im letzten Abschnitt für $T > T_C$ aufgezeigt haben, lässt sich $\langle E_1 \rangle$ eliminieren; die Eigenwerte stimmen dann genau mit denen der geraden Operatoren überein.

Wir wollen jetzt zusammenfassend den temperaturabhängigen Verlauf der Anregungsfrequenzen mit seinen wesentlichen Merkmalen diskutieren.

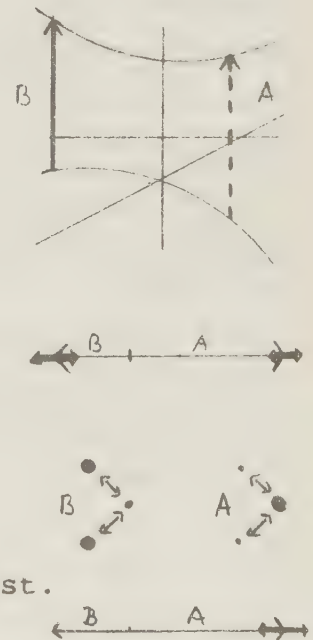
Zur besseren Übersicht haben wir die Moden bei $T=0$ von grossen zu kleinen Werten hin fortlaufend numeriert, wie die nebenstehende Skizze zeigt. Zunächst die Untersuchung für $T < T_c$.



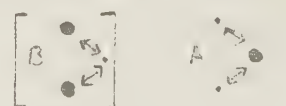
1) ist ein ungerader Mode; aus den Eigenvektoren ergibt sich für $T \rightarrow 0$ eine grosse Amplitude von δQ_{2B} , während die Amplitude von δQ_{2A} fast verschwindet $\delta Q_{2A} / \delta Q_{2B} \approx 0.02$. Ausserdem ist die Schwingung der Untergitter für alle Temperaturen gleichgerichtet. Im Energieschema liegt für $T \rightarrow 0$ im wesentlichen ein Übergang im Untergitter B vom Grundzustand in den 2. angeregten Zustand mit einer Beimischung von Untergitter A vor. Die Mode geht vom Grundzustand aus und hat deswegen für $T \rightarrow 0$ eine grosse Oszillatorstärke.



2) ist ein gerader Mode; aus den Eigenvektoren ergibt sich für $T \rightarrow 0$ ein Verhältnis der Amplituden von $\delta Q_{3B} / \delta Q_{3A} \approx 6$. Die Schwingung ist für alle Temperaturen gleichsinnig. Während für tiefe Temperaturen $\delta Q_{3B} > \delta Q_{3A}$ ist, gelten für höhere T umgekehrte Verhältnisse. Der Wechsel findet etwa bei $T = .7$ statt. Im Energieschema haben wir für $T \rightarrow 0$ einen Übergang im Untergitter B vom 1. in den 2. angeregten Zustand mit einer Beimischung von A vom Grundzustand aus in den 2. angeregten Zustand. Die Oszillatorstärke geht für $T \rightarrow 0$ stark gegen 0, da δQ_{3B} dort den Sättigungswert erreicht und keine Schwingung um die Gleichgewichtslage mehr möglich ist.



3) ist ein gerader Mode; aus den Eigenvektoren ergibt sich für $T \rightarrow 0$ eine grosse Amplitude von δQ_{3A} , während δQ_{3B} verschwindet. Für endliche Temperaturen ist die Schwingung der Untergitter entge-



engerichtet. Während für kleine T δQ_{3A} dominiert, ist für höhere Temperaturen δQ_{3B} der massgebliche Anteil. Der Wechsel findet bei $T \approx 8$ statt. Im Energieschema liegt für $T \rightarrow 0$ nur ein Übergang im Untergitter A vom Grundzustand in den 2.angeregten Zustand vor, sodass die Oszillatorstärke mit $T \rightarrow 0$ klein wird.

4) ist ein ungerader Mode; für $T \rightarrow 0$ haben δQ_{2A} und δQ_{2B} fast gleiche Amplituden. Die Schwingung ist bis zu hohen Temperaturen ($T \approx 9$) gleichsinnig, dann gegensinnig gerichtet. Im Energieschema liegt für $T \rightarrow 0$ ein Übergang in beiden Untergittern vom Grundzustand in den 1.angeregten Zustand vor.

5) ist ein ungerader Mode; aus den Eigenvektoren ergibt sich für $T \rightarrow 0$ ein Amplitudenverhältnis von $\delta Q_{3B} / \delta Q_{2A} \approx 11$. Diese Schwingung ist für alle Temperaturen T gleichsinnig gerichtet. Im Energieschema liegt für $T \rightarrow 0$ ein Übergang im Untergitter B vom Grundzustand in den 1.angeregten Zustand mit einer Beimischung des Übergangs vom 1. zum 2.angeregten Zustand im Gitter A vor.

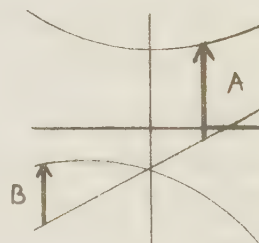
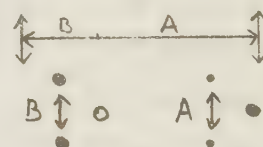
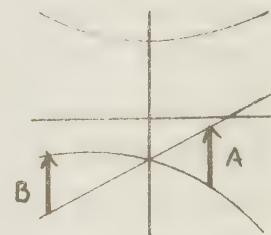
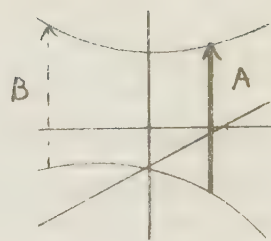
6) ist ein ungerader Mode; aus den Eigenvektoren ergeben sich für $T \rightarrow 0$ dieselben Verhältnisse wie für Mode 5), nur ist die Schwingung der Untergitter für alle Temperaturen gegensinnig gerichtet.

7), 8) sind gerade Moden; sie entsprechen den beiden MFA-Konstanten der Bewegung 'Energie' und 'Spiegelung an der Q_3 -Achse'.

Für Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes T_C haben wir zwei verschiedene Moden nichtverschwindender Frequenz vorliegen.

A) ist ein Ferro-Mode; er ist Eigenfrequenz sowohl für gerade als auch für ungerade Schwingungen. Der Anschluss an die ungeraden bzw. geraden Moden 1) und 2) ist gut zu erkennen. In unserem Energieschema liegt ein gleichwertiger Übergang beider Untergitter vom zweifach entarteten Grundzustand in den angeregten Zustand vor.

B) ist ein Antiferro-Mode, ebenfalls Eigenfrequenz für gerade und ungerade Schwingungen. Auch hier ist der Anschluss an die Moden 3) und 5)/4) gut zu erkennen. Im Energieschema liegen dieselben Verhält-



nisse vor wie für A), die Schwingungen sind aber entgegengerichtet und damit energetisch günstiger.

C) sind die zu den vier MFA-Konstanten der Bewegung gehörenden verschwindenden Eigenfrequenzen; dies sind 'Energie', 'Spiegelung an der Q_3 -Achse', 'Drehimpuls' und der Operator B. Man sieht, dass Eigenmode 5) ein Drehimpulsmode, Mode 6) ein δB -Mode ist, da für 5) bei Annäherung an T_C δB_A und δB_B verschwinden, während $\delta J_{\theta A}$ und $\delta J_{\theta B}$ entgegengesetzt gleiche Werte annehmen. Für Mode 6) liegt der umgekehrte Fall vor.

Für $T \rightarrow \infty$ laufen die Moden A) und B) bei $3\Omega/2$ zusammen.

Im Eigenfrequenz-Verhalten der Q_3 -Ordnung gibt es vier besonders auffällige Punkte.

1. Hybridisierung von Mode 4) und 5) bei $T = .9$.
2. Verhalten von Mode 5) und 6) für kleine Temperaturen.
3. Kreuzung zwischen Mode 1) und 2) für $T \neq T_C$.
4. Hybridisierung von Mode 2) und 3) für $T \neq .7$.

Diese wollen wir jetzt im einzelnen behandeln.

Zu 1. Da die ungeraden Moden 4) und 5) sich wegen desselben Symmetrieverhaltens nicht kreuzen dürfen, tritt an der eigentlichen 'Schnittstelle' eine Aufspaltung auf; die Mode 4) wechselt hier ihren Charakter bezüglich δQ_2 .

Zu 2. Beide Moden hätten ohne gegenseitige Beeinflussung asymptotisch die Frequenz $\Omega = \omega = .25v$. Diese beiden Moden haben jedoch dieselbe Symmetrie; beide sind ungerade Moden. Deswegen ist ein gemeinsamer Punkt für $T \neq T_C$ nur für $T = T_C$ möglich.

Zu 3. Mode 1) und Mode 2) kreuzen sich knapp unterhalb der Umwandlungstemperatur. Dies ist möglich, weil die beiden Moden zu verschiedenen Symmetrien gehören.

Punkt 4 werden wir weiter unten behandeln.

Zur Interpretation der Ergebnisse der numerischen Rechnung wollen wir folgendes vereinfachtes, analytisch überschaubares Modell betrachten: Die beiden Untergitter werden dynamisch entkoppelt; jedes der beiden Untergitter führt nur noch Bewegungen im konstanten Molekularfeld des anderen Untergitters aus. Auf diese Weise zerfällt der 16-dimensionale Pseudospinraum in zwei je 8-dimensionale Unterräume, die ihrerseits wegen der Symmetrie des Systems nochmals in je zwei 4-dimensionale Unterräume zerfallen. In diesem vereinfachten Modell wollen wir für $T=0$ die möglichen Übergangsfrequenzen berechnen. Dazu gehen wir von dem Energieschema Figur 9 aus; die Energieniveaus sind bestimmt durch

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2}(F_3 - \Omega) \quad \varepsilon_{2,3} = \frac{1}{4}(\Omega - F_3 \pm \sqrt{(3F_3 + \Omega)^2 + 8\Omega^2}).$$

Zwischen diesen sind folgende Übergänge möglich:

1) Übergang vom Grundzustand in den 2. angeregten Zustand mit der Energie

$$\omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \frac{1}{2}\sqrt{(3F_3 + \Omega)^2 + 8\Omega^2} \quad \text{für } F_3 > 0$$

$$\omega = \varepsilon_3 - \varepsilon_1 = \frac{1}{4}(3\Omega - 3F_3 + \sqrt{(3F_3 + \Omega)^2 + 8\Omega^2}) \quad \text{für } F_3 < 0.$$

2) Übergang vom Grundzustand in den 1. angeregten Zustand mit der Energie

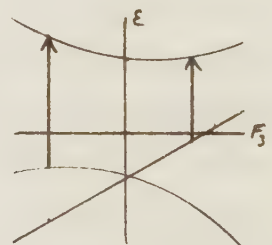
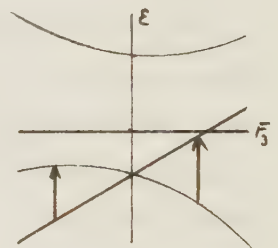
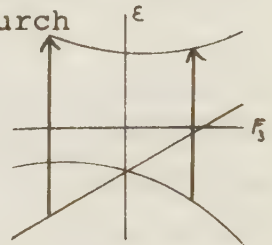
$$\omega = \varepsilon_1 - \varepsilon_3 = \frac{1}{4}(3F_3 - 3\Omega + \sqrt{(3F_3 + \Omega)^2 + 8\Omega^2}) \quad \text{für } F_3 > 0$$

$$\omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = -\frac{1}{4}(3F_3 - 3\Omega + \sqrt{(3F_3 + \Omega)^2 + 8\Omega^2}) \quad \text{für } F_3 < 0.$$

3) Übergang vom 1. zum 2. angeregten Zustand mit der Energie

$$\omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \frac{1}{4}(3\Omega - 3F_3 + \sqrt{(3F_3 + \Omega)^2 + 8\Omega^2}) \quad \text{für } F_3 > 0$$

$$\omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_3 = \frac{1}{2}\sqrt{(3F_3 + \Omega)^2 + 8\Omega^2} \quad \text{für } F_3 < 0.$$



Jede der Möglichkeiten haben wir im Energieschema und im Wellenfunktionsbild charakterisiert.

Für einen Wert der Tunnelkonstanten von $\Omega = .25v$ erhalten wir für die Molekularfelder bei $T=0$ die Gleichgewichtswerte

$$F_{3A} = -v \langle Q_{3D} \rangle = \frac{1}{2}v \quad F_{3B} = -v \langle Q_{3A} \rangle \approx -.945v.$$

Damit treten folgende Energiedifferenzen bei den Übergängen auf.

Übergang	Untergitter A	Untergitter B
Grundz.-1.anger.Zustand	.66v	.22v
Grundz.-2.anger.Zustand	.94v	1.57v
1.anger.-2.anger.Zustand	.28v	1.34v

Die numerisch bestimmten Anregungsfrequenzen haben für $T=0$ der Grösse nach geordnet die Werte

1.57v 1.34v .94v .68v .28v .15v.

Die Übereinstimmung zwischen dem dynamisch entkoppelten Modell und den numerischen Resultaten ist für die meisten Anregungsfrequenzen recht gut. Dies ist dadurch zu erklären, dass für einige Moden für $T \rightarrow 0$ nur noch ein Untergitter schwingt, während das andere in Ruhe ist; dieses Verhalten entspricht dem dynamisch entkoppelten Modell.

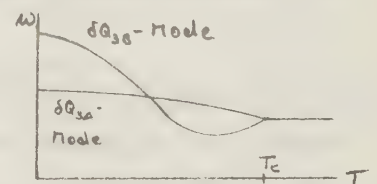
Mit Hilfe unseres Modells wollen wir jetzt noch versuchen, den oben aufgeführten Punkt 4, die gegenseitige Beeinflussung der Moden 2) und 3) für $T = .7$, zu erklären. Aus den numerischen Ergebnissen war zu sehen, dass 2) für tiefe Temperaturen ein δQ_{3B} -Mode, 3) ein δQ_{3A} -Mode ist; für hohe Temperaturen liegen umgekehrte Verhältnisse vor. Für Mode 2) liegt ein Übergang im Untergitter B zwischen dem 1. und 2. angeregten Zustand mit der Frequenz

$$\omega_2 = \frac{1}{2} \sqrt{(3F_{3B} + \Omega)^2 + 8\Omega^2}$$

vor, während 3) ein Übergang im Untergitter A vom Grundzustand in den 2. angeregten Zustand mit der Frequenz

$$\omega_1 = \frac{1}{2} \sqrt{(3F_{3A} + \Omega)^2 + 8\Omega^2}$$

ist. In Abhängigkeit von der Temperatur ergibt sich etwa folgendes Verhalten der Frequenzen.



$\langle Q_{3A} \rangle$ variiert im Temperaturbereich $0, T_c$ zwischen 1 und 0, $\langle Q_{3B} \rangle$ zwischen $-.5$ und 0. Die Grösse $3F_{3A} + \Omega$ fällt deswegen monoton von $3+\Omega$ nach Ω ab. Die Grösse $3F_{3B} + \Omega$ steigt monoton mit einem Vorzeichenwechsel bei $3F_{3B} = \Omega$. Damit fällt die Frequenz ω_1 monoton bis zu dem Wert $3\Omega/2$ für $T=T_c$ ab; ω_2 dagegen hat ein Minimum für $3F_{3A} = \Omega$. Es entsteht ein Schnittpunkt für $\langle Q_{3A} \rangle + \langle Q_{3B} \rangle = \Omega/3$. Schalten wir jetzt die Wechselwirkung zwischen den Moden ein, so spaltet der Schnittpunkt auf in zwei Zweige, der Charakter der Moden ändert sich aber noch bei der durch die obige Bedingung festgelegten Temperatur. Aus den numerischen Ergebnissen können wir diese angeben mit $T = .73$.

IV.3 Q_2 -ORDNUNG

Die Dynamik der Q_2 -Ordnung behandeln wir ebenfalls mit der Methode der linearisierten Bewegungsgleichungen. Zuvor nutzen wir noch die Eigenschaft der Mittelwerte gerader bzw. ungerader Operatoren aus, für die beiden Untergitter betragsmässig übereinzustimmen. Dadurch zerfällt der 16-dimensionale Pseudospinraum in zwei irreduzible Unterräume der Dimension 8. Führen wir die Abkürzungen

$$O^+ = O_A + O_B \text{ und } O^- = O_A - O_B$$

ein, so werden die beiden Unterräume gebildet durch die Basen

$$(S_x^+, S_y^-, S_z^-, E_1^+, E_2^+, T_1^+, T_2^-, T_3^-) \text{ und } (S_x^-, S_y^+, S_z^+, E_1^-, E_2^-, T_1^-, T_2^+, T_3^+).$$

Aus den statischen Anteilen der Bewegungsgleichungen erhalten wir folgende Bedingungen für die Operatormittelwerte

$$\langle S_y^+ \rangle = \langle T_1^+ \rangle = \langle T_3^+ \rangle = \langle S_y^- \rangle = \langle T_1^- \rangle = \langle T_3^- \rangle$$

$$-\frac{1}{2}\sqrt{3}F_2 \langle S_x^+ \rangle + \frac{1}{2}(3F_3 - \Omega) \langle T_2^+ \rangle + \frac{\Omega}{\sqrt{3}} \langle S_z^+ \rangle = 0 \quad -\sqrt{3}F_2 \langle E_2^+ \rangle + \frac{\Omega}{\sqrt{3}} \langle T_1^+ \rangle - \Omega \langle S_z^+ \rangle = 0$$

$$-\frac{1}{2}\sqrt{3}F_2 \langle T_2^+ \rangle + \frac{1}{2}(3F_3 + \Omega) \langle S_x^+ \rangle + \frac{\Omega}{\sqrt{3}} (\sqrt{3} \langle E_1^+ \rangle + \langle E_2^+ \rangle) = 0.$$

Damit sind wir im Prinzip in der Lage, alle Mittelwerte durch die Grössen $\langle Q_3 \rangle = -\sqrt{3}/2 \langle E_1 \rangle$ und $\langle Q_2 \rangle = \sqrt{3}/2 \langle S_z \rangle$ auszudrücken.

Die linearen Gleichungssysteme zur Bestimmung der Anregungsfrequenzen haben die Form

$$\begin{bmatrix} 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}F_2 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}(3F_3 + \Omega) & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}F_2 & 0 & \frac{\Omega}{\sqrt{3}} + \frac{1}{2}\langle S_x \rangle & \pm \frac{1}{2}\sqrt{3}\langle T_2 \rangle & 0 & 0 & \frac{1}{2}(3F_3 - \Omega) & 0 \\ 0 & -\frac{\Omega}{\sqrt{3}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Omega \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\Omega}{\sqrt{3}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\Omega}{\sqrt{3}} & 0 & \sqrt{3}F_2 \\ \frac{1}{2}(3F_3 + \Omega) & 0 & \mp \frac{1}{2}\sqrt{3}\langle T_2 \rangle & \frac{\Omega}{\sqrt{3}} + \frac{1}{2}\langle S_x \rangle & \frac{\Omega}{\sqrt{3}} & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}F_2 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(3F_3 - \Omega) & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}F_2 & 0 & -\frac{\Omega}{\sqrt{3}} \\ 0 & 0 & -\Omega + 3\langle E_2 \rangle & 0 & -\sqrt{3}F_2 & 0 & \frac{\Omega}{\sqrt{3}} & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \delta S_x^+ \\ \delta S_y^+ \\ \delta S_z^+ \\ \delta E_1^+ \\ \delta E_2^+ \\ \delta T_1^+ \\ \delta T_2^+ \\ \delta T_3^+ \end{bmatrix} = i\omega \cdot \begin{bmatrix} \delta S_x^+ \\ \delta S_y^+ \\ \delta S_z^+ \\ \delta E_1^+ \\ \delta E_2^+ \\ \delta T_1^+ \\ \delta T_2^+ \\ \delta T_3^+ \end{bmatrix};$$

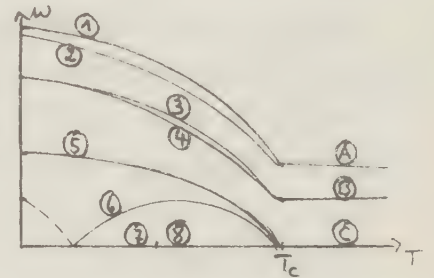
das obere Vorzeichen gilt für die erste, das untere für die zweite Operatorengruppe. Alle Mittelwerte sind auf Untergitter A bezogen. Eine Entwicklung der Determinante dieses Gleichungssystems stösst wegen der zahlreichen unsymmetrischen Elemente auf Schwierigkeiten. Deswegen wurde nur eine numerische Auswertung vorgenommen. Die so erhaltenen Anregungsfrequenzen sind in Figur 27 für den Wert $v/4$ der Tunnelkonstanten Ω aufgetragen. Die Instabilität der Q_2 -Ordnung kommt im Auftreten einer imaginären Frequenz zum Ausdruck. Auch für diese Ordnung wurde eine physikalische Auswertung der Eigenvektoren des Pseudospinraumes vorgenommen, diese ist in den Figuren 28 bis 33 auch für $\Omega = v/4$ aufgetragen. Es zeigt sich, dass zu dem ersten Unterraum symmetrische Schwingungen gehören, während der zweite

Unterraum symmetriezerstörende Eigenvektoren besitzt. Ausserdem lässt sich wieder die Gültigkeit der Beziehung $\delta\dot{Q} = i\omega\delta Q$ zeigen.

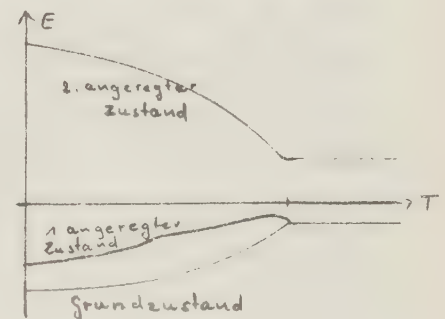
Für Temperaturen oberhalb des Phasenübergangspunktes liegen dieselben Verhältnisse vor wie bei der Q_3 -Ordnung, da dort $F_3 = F_2 = 0$ wird und auch $\langle T_2 \rangle$ verschwindet; der Spiegeloperator A vertauscht jetzt wieder mit dem Hamilton-Operator, deswegen sind die Eigenvektoren wieder als gerade oder ungerade klassifizierbar.

Wir wollen jetzt den temperaturabhängigen Verlauf der Anregungsfrequenzen mit seinen wesentlichen Merkmalen diskutieren. Zur besseren Übersicht haben wir auch für die

Q_2 -Ordnung die Moden von grossen zu kleinen Werten hin numeriert. Mit Hilfe der physikalischen Eigenvektoren und des Energieschemas Figur 26, welches wir ebenfalls numeriert haben, versuchen wir, die Anregungen dieser instabilen Ordnung zu diskutieren. Zunächst die Untersuchung für $T < T_C$.



1) ist ein symmetriebrechender Mode. Bei den antiferrogeordneten geraden Eigenvektoren beträgt das Verhältnis $\delta A / \delta Q_3 \approx 19$ für einen grossen Temperaturbereich von $T=0$ ab, es liegt ein δA -Mode vor. Für $T \rightarrow T_C$ verschwinden beide Anregungen; δA muss verschwinden, weil für $T > T_C$ A ein Symme-



trieelement des Systems wird; δQ_3 ist antiferrogeordnet, die Fortsetzung des Modes für $T > T_C$ aber ist ein Ferro-Mode. Bei den ferrogeordneten ungeraden Anregungen ist für einen grossen Temperaturbereich δJ_0 die dominierende Schwingung, verschwindet aber mit $-\delta B$ bei Annäherung an den Umwandlungspunkt, da für $T > T_C$ sowohl J_0 als auch B Konstanten der Bewegung sind. δQ_2 setzt sich als Ferro-Anregung oberhalb von T_C fort. Es liegt ein Übergang vom Grundzustand in den 2.angeregten Zustand vor.

2) ist ein symmetrieerhaltender Mode. Bei den ferrogeordneten geraden Eigenvektoren liegen für den grössten Temperaturbereich von $T=0$ ab dieselben Verhältnisse wie für 1) vor; der wesentliche Unterschied ist das Abbiegen von δQ_3 zu grösseren Werten hin bei Annäherung an T_C . Für $T > T_C$ ist dies die zweite der energetisch entarteten Ferro-Moden. Für die antiferrogeordneten ungeraden Anregungen liegen

für einen grossen Temperaturbereich ebenfalls die gleichen Verhältnisse wie bei 1) vor, konsequenterweise verschwindet hier δQ_2 mit der Annäherung an den Übergangspunkt. Es liegt gleichfalls ein Übergang vom Grundzustand in den 2.angeregten Zustand vor.

3) ist ein symmetrieerhaltender Mode. Die ferrokeordneten geraden Anregungen verschwinden alle mit der Annäherung an T_C ; δA aus den oben aufgeführten Gründen, δQ_3 wegen der antiferrokeordneten Fortsetzung der Mode für $T < T_C$. δA ist die dominierende Grösse ($\delta A / \delta Q_3 \approx 5$) im gesamten Temperaturbereich $< T_C$. Bei den antiferrokeordneten ungeraden Anregungen ist δB der dominierende Anteil, der erst bei Annäherung an T_C kleiner wird und dann zusammen mit δJ_Θ verschwindet. δQ_2 setzt sich oberhalb von T_C als Antiferro-Anregung fort. Besonders auffällig ist das starke Anwachsen von δA und δJ_Θ kurz vor dem Erreichen des Umwandlungspunktes, ausserdem der Vorzeichenwechsel von δJ_Θ bei $T = .2$ und $T = .5$. Es liegt ein Übergang vom 1. zum 2.angeregten Zustand vor.

4) ist ein symmetriezerstörender Mode. Bei den antiferrokeordneten geraden Anregungen hat für einen grossen Temperaturbereich von $T = 0$ ab δQ_3 dasselbe Verhalten wie bei 3), mit Annäherung an T_C geht δQ_3 aber über in die zweite energetisch entartete Antiferro-Anregung für $T > T_C$. δA ist insgesamt kleiner als bei 3), es kommt aber in einem ähnlichen Bereich zu einem Vorzeichenwechsel. Bei den ferrokeordneten ungeraden Anregungen liegt gegenüber 3) im wesentlichen nur eine Abweichung im Verhalten von δQ_2 vor, wo mit δQ_2 auch δB und δJ_Θ bei Annäherung an T_C verschwinden. Es liegt ebenfalls ein Übergang vom 1. zum 2.angeregten Zustand vor.

3) lässt sich als $\delta A / \delta B$ -Mode, 4) dagegen als $\delta J_\Theta / \delta B$ -Mode charakterisieren.

5) ist ein symmetrieerhaltender Mode. Im Unterschied zu den bisherigen Moden verschwindet hier die Fortsetzung für $T > T_C$; demzufolge brauchen $\delta A, \delta J_\Theta, \delta B$ bei Annäherung an die Übergangstemperatur nicht mehr zu verschwinden. δA ist der dominierende Mode im Bereich $< T_C$ bei den geraden Anregungen, während bei den ungeraden Anregungen δJ_Θ den grössten Anteil hat. Es liegt ein Übergang vom Grundzustand in den 1.angeregten Zustand vor.

6) ist ein symmetriezerstörender Mode. Aus denselben Gründen wie bei 5) brauchen die Anregungen $\delta A, \delta J_\Theta, \delta B$ bei T_C nicht mehr gegen 0 zu gehen. Das auffälligste Merkmal dieser Mode ist der Wech-

sel von reellen zu rein imaginären Werten für $T \approx 21$. Dieser Punkt zeichnet sich auch in den Anregungen deutlich ab; δJ_0 wechselt hier ebenfalls von reell nach imaginär, während bei δA , δQ_3 und δQ_2 an dieser Stelle ein Knick vorliegt. Das Auftreten eines imaginären Frequenzbereichs dieser Moden lässt sich folgendermassen veranschaulichen. Es ist zu erwarten, dass die Frequenzen der $\omega=0$ -Moden der RPA-Näherung in höherer Näherung einen von Null verschiedenen Imaginärteil bekommen und damit Relaxationsmoden sind. Die instabilen Moden der RPA-Näherung haben einen Imaginärteil; mit zunehmender Temperatur nimmt dessen Betrag ab. Es kommt bei einer bestimmten Temperatur zu einer Wechselwirkung mit einer der anderen Moden; auf diese Art entsteht ein reelles Frequenzpaar. Die Q_2 -Ordnung ist jetzt im Rahmen der RPA gegenüber einer der $\omega=0$ -Moden instabil. Es liegt ein Übergang vom Grundzustand in den 1.angeregten Zustand vor.

7), 8) entsprechen den beiden MFA-Konstanten der Bewegung H^{mol} und $(H^{\text{mol}})^2$.

Die Moden für $T \gg T_c$ stimmen mit denen der Q_3 -Ordnung überein.

A) ist ein zweifach entarteter Ferro-Mode, die zugehörigen Anregungen sind δQ_3 und δQ_2 . Es liegt ein Übergang vom doppelt entarteten Grundzustand in den angeregten Zustand vor.

B) ist ein zweifach entarteter Antiferro-Mode, die zugehörigen Anregungen sind ebenfalls δQ_3 und δQ_2 ; auch hier liegt ein Übergang vom doppelt entarteten Grundzustand in den angeregten Zustand vor.

C) ist ein vierfach entarteter Mode, er entspricht den MFA-Konstanten der Bewegung (H, A, J_0, B) .

Es muss noch gesagt werden, dass alle Moden mit verschiedenen Vorzeichen vorkommen, so dass insgesamt 16 Anregungsfrequenzen zu diskutieren wären. Zwei Moden $\pm \omega$ unterscheiden sich aber nur durch die gegenseitige Vorzeichenbeziehung der Eigenvektorkomponenten, die gerade so beschaffen ist, dass die Relation $\delta \dot{Q} = i\omega \delta Q$ erfüllt ist. Deswegen haben wir diese 'Entartung' unberücksichtigt gelassen.

Um für tiefe Temperaturen die numerischen Resultate für die Anregungsfrequenzen auf andere Weise zu erhalten, wollen wir die für die statischen Werte ausgeführte Näherungsrechnung auf das dynamische Verhalten ausdehnen. Dazu führen wir eine Transformation in das Basissystem durch, in welchem die Unterräume für $Q=0$ zerfallen.

$$\left\{ \frac{1}{\sqrt{2}}(\delta S_x^+ + \delta T_2^-), \frac{1}{\sqrt{2}}(\delta S_y^+ + \delta T_1^-), \delta S_z^+, \delta E_1^+, \frac{1}{\sqrt{2}}(\delta S_x^+ - \delta T_2^-), \frac{1}{\sqrt{2}}(\delta S_y^+ - \delta T_1^-), \delta E_2^+, \delta T_3^+ \right\}.$$

Das obere Vorzeichen gilt für den symmetrienerhaltenden, das untere für den symmetriezerstörenden Unterraum. In diesen Basissystemen hat die Determinante zur Bestimmung der Anregungsfrequenzen die Form

$$\begin{vmatrix} -i\omega & \frac{1}{2}(\sqrt{3}F_2 - 3F_1) & 0 & 0 & 0 & \frac{\Omega}{2} & 0 & -\frac{\Omega}{2} \\ -\frac{1}{2}(\sqrt{3}F_2 - 3F_1) & -i\omega & \frac{\Omega}{2} \mp C^+ & \sqrt{3}(\frac{\Omega}{2} \pm C^+) & \frac{\Omega}{2} & 0 & \frac{\Omega}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\Omega}{2} & -i\omega & 0 & 0 & -\frac{\Omega}{2} & 0 & \Omega \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}\Omega & 0 & -i\omega & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}\Omega & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\Omega}{2} & 0 & 0 & -i\omega & \frac{1}{2}(\sqrt{3}F_2 + 3F_1) & 0 & \frac{\Omega}{2} \\ -\frac{\Omega}{2} & 0 & \frac{\Omega}{2} \mp C^- & -\sqrt{3}(\frac{\Omega}{2} \pm C^-) & -\frac{1}{2}(\sqrt{3}F_2 + 3F_1) & -i\omega & -\frac{\Omega}{2} & 0 \\ 0 & -\frac{\Omega}{2} & 0 & 0 & 0 & \frac{\Omega}{2} & -i\omega & \sqrt{3}F_2 \\ \frac{\Omega}{2} & 0 & -\Omega \mp 3\langle E_2 \rangle & 0 & -\frac{\Omega}{2} & 0 & -\sqrt{3}F_2 & -i\omega \end{vmatrix} = 0,$$

wobei die Abkürzung $C^\pm = 3(\langle S_x \rangle \pm \langle T_2 \rangle) / 2\sqrt{2}$ benutzt wurde. Für $\Omega=0$ und $T=0$ zerfällt die Determinante in 4 Unterdeterminanten, von denen je zwei identisch sind.

$$\begin{vmatrix} -i\omega & 3 \\ -3 & -i\omega \end{vmatrix} = 0 \leadsto \omega = \pm 3 \quad \begin{vmatrix} -i\omega & 0 \\ 0 & -i\omega \end{vmatrix} = 0 \leadsto \omega = 0.$$

In der Entwicklung der statischen Größen für kleine Ω gehen wir jetzt bis zur Ordnung β^4 in der Säkulargleichung. In dieser Näherung zerfällt die 8-dimensionale Matrix zur Bestimmung der Anregungsfrequenzen in zwei je 2-dimensionale und einen 4-dimensionalen Unterraum, der die $\omega=0$ -Moden miteinander koppelt.

$$\begin{vmatrix} -i\omega & 3(1-\beta^2) \\ -3(1-\beta^2) & -i\omega \end{vmatrix} = 0 = (i\omega)^2 + 9(1-\beta^2)^2 \quad \begin{vmatrix} -i\omega & 3(1-2\beta^2) \\ -3(1-2\beta^2) & -i\omega \end{vmatrix} = 0 = (i\omega)^2 + 9(1-2\beta^2)^2$$

$$\begin{vmatrix} -i\omega & 3\beta^2 & 0 & 0 \\ -3\beta^2 & -i\omega & 3\beta^3 \mp C^+ & \sqrt{3}(3\beta^3 \pm C^+) \\ 0 & -3\beta^3 & -i\omega & 0 \\ 0 & -\sqrt{3}\beta^3 & 0 & -i\omega \end{vmatrix} = 0 = (i\omega)^2 [(i\omega)^2 + 6\beta^3(6\beta^3 \pm C^+) + 9\beta^4].$$

Bis zur Ordnung β^2 erhalten wir damit für die Anregungsfrequenzen

$$\omega_1 = \pm 3(1-\beta^2) \quad \omega_2 = \pm 3(1-2\beta^2) \quad \omega_3 = \pm 3\sqrt{3}\beta^2 \quad \omega_4 = \pm 3i\beta^2 \quad \omega_{5,6} = 0.$$

Die 8-fache Wurzel $\omega=0$ spaltet also auf in eine 4-fache Wurzel $\omega=0$, zwei reelle Wurzeln ω_3 und zwei rein imaginäre Wurzeln ω_4 .

Die Übereinstimmung dieser Näherung mit den numerischen Werten ist für hinreichend kleine Ω sehr gut.

V. ANKOPPLUNG AN DAS ELASTISCHE VERZERRUNGSFELD

V.I STATIK

Für den Fall $\Omega=0$ haben wir eine energetische Entartung¹⁴ der antiferrodistortiven Q_2 - und Q_3 -Ordnung bei $T=0$ vorliegen. Da diese keine Folge einer Symmetrie des Modells ist, kann sie durch die Kopplung an einen zusätzlichen Freiheitsgrad aufgehoben werden. Für $\Omega \neq 0$ sind die beiden Ordnungen nicht mehr entartet, trotzdem erwarten wir ein ähnliches Verhalten des Systems. Aus diesem Grund untersuchen wir im folgenden die Ankopplung unseres Systems an das elastische Verzerrungsfeld. Dazu wird die Anwendung der klassischen Elastizitätstheorie¹⁶ auf diskrete Gitter zugrunde gelegt. Wir führen zu jeder Gitterzelle l einen Verzerrungstensor $\underline{\epsilon}_l$ ein; Kombinationen der Verzerrungstensor-Komponenten, die sich wie die irreduziblen Darstellungen der kubischen Gruppe und damit wie die Normalkoordinaten transformieren, wollen wir mit ϵ_r bezeichnen. Auf diese Weise lässt sich der Kopplungsterm der elastischen Verzerrung an die Normalkoordinaten in allgemeiner Form schreiben als

$$H^{co} = - \sum_r \sum_{r_k} a_r \epsilon_{r_k} Q_{r_k},$$

da nur Größen gleicher Symmetrie miteinander koppeln. Wir beschränken uns wie bisher auf die E-Darstellung, so dass sich der Kopplungsterm als

$$H^{co} = a \sum_l \epsilon_l Q_l$$

schreiben lässt, wobei wir den zweikomponentigen Vektor

$$\underline{\epsilon} = (\epsilon_1, \epsilon_2) = (2\epsilon_{12} - \epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}, \sqrt{3}(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}))$$

eingeführt haben. Als nächstes müssen wir noch den Anteil der elastischen Energie berücksichtigen, der mit $\underline{\epsilon}_l$ in Zusammenhang steht. Aus der Annahme des verallgemeinerten Hook'schen Gesetzes folgt unter Beachtung der Invarianzbedingungen der kubischen Gruppe

$$H^{el} = \frac{1}{2} c \sum_l \epsilon_l^2$$

In der üblichen Notation ist c hierbei $VC = V(C_{11} - C_{12})$ oder $V(C_{xxxx} - C_{xxyy})$ und wird Scher-Modul genannt; V ist das Volumen der Einheitszelle des Kristalls. Damit der Kristall stabil ist, muss die elastische Energie H^{el} positiv definit sein, d.h. für unseren Fall $c > 0$. Wir wollen im weiteren nur den Fall homogener Verzerrung des Kristalls betrachten. Dann koppelt für unsere Zweiuntergitter-Struk-

tur das elastische Verzerrungsfeld nur an den Ferro-Anteil des Ordnungsparameters an; eine Ankopplung an den Antiferro-Anteil des Ordnungsparameters kann nicht erfolgen, da ein Term $\epsilon Q^{\text{antiferro}}$ nicht wie die Einheitsdarstellung transformiert.

Zur Bestimmung der statischen Eigenschaften benutzen wir wieder die Molekularfeldapproximation. In dieser Näherung hat die freie Energie des Systems die Form

$$F = F_0(\{\langle Q_e \rangle\}) - a \epsilon \sum_e \langle Q_e \rangle + \frac{1}{2} N c \epsilon^2,$$

F_0 ist die freie Energie ohne Kopplung an das elastische Feld. Minimiert man jetzt bezüglich ϵ , so ergibt sich folgende Beziehung zwischen $\langle Q_1 \rangle$ und ϵ

$$\epsilon = \frac{a}{Nc} \sum_e \langle Q_e \rangle.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich die Verzerrung ϵ aus der freien Energie eliminieren.

$$F = F_0(\{\langle Q_e \rangle\}) - \gamma \frac{1}{N} \left(\sum_e \langle Q_e \rangle \right)^2 \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{a^2}{2c}.$$

Die Kopplung gibt also Anlass zu einem zusätzlichen Anteil des Molekularfeldes

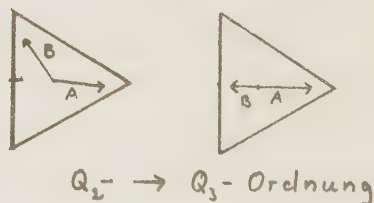
$$F_A^{\text{mol}} = \sum_{e'} \nu_{ee'} \langle Q_{e'} \rangle + 2\gamma \frac{1}{N} \sum_{e'} \langle Q_{e'} \rangle.$$

Wenden wir dieses Konzept auf unseren Zweiuntergitter-Zustand an, für den $\frac{1}{N} \sum_e \langle Q_1 \rangle = \frac{1}{2} (\langle Q_A \rangle + \langle Q_B \rangle)$ gilt, so ergeben sich die zwei Molekularfeldgleichungen

$$F_A^{\text{mol}} = -\nu \langle Q_B \rangle + \gamma [\langle Q_A \rangle + \langle Q_B \rangle] \quad F_B^{\text{mol}} = -\nu \langle Q_A \rangle + \gamma [\langle Q_A \rangle + \langle Q_B \rangle],$$

die durch die Definition der Mittelwerte $\langle Q_A \rangle$ und $\langle Q_B \rangle$ zu zwei zusammenhängenden Selbstkonsistenz-Gleichungspaaren ergänzt werden.

Die numerische Auswertung der Selbstkonsistenz-Gleichungen zeigt uns Figur 34; dort sind für den Fall $Q = .25v$ und $\gamma = .075v$ die Verzerrungen und die Tunnelenergien der Untergitter A und B als Funktion der Temperatur aufgetragen. Das Verhalten des Systems ist folgendermassen zu interpretieren. Für $T=0$ ist die Q_2 -Ordnung die Gleichgewichtskonfiguration. Erhöhen wir die Temperatur, so durchläuft das System eine Zwischenphase niedrigerer Symmetrie, worin die Q_2 -Ordnung stetig in die Q_3 -Ordnung übergeht. Die Symmetriegruppe der Zwischenphase ist gemeinsame Untergruppe der Symmetriegruppen der Q_3 - und Q_2 -Ordnung. Der Übergangsbereich ist



sehr schmal; seine Lage ist von der Kopplungskonstanten γ abhängig.

Figur 36 zeigt das Phasendiagramm für den in Ref.¹⁴ diskutierten Fall $\Omega=0$. Durchläuft man den Temperaturbereich $0 \leq T \leq T_C$, so ergeben sich in diesem Bereich bis zu einem Maximalwert $\gamma_{\max} = .199v$ jeweils zwei Phasenübergänge 2. Ordnung; der erste führt von der Q_2 -Ordnung in die Zwischenphase, der zweite aus dieser heraus zur Q_3 -Ordnung als stabile Phase. Oberhalb des Maximalwertes von γ ist die Q_2 -Ordnung die einzige stabile Ordnung. Für einen endlichen Wert der Tunnelkonstanten Ω erhalten wir ähnliche Verhältnisse. Der wesentliche Unterschied liegt darin, dass für $T=0$ die Q_3 -Ordnung nicht mehr mit der Q_2 -Ordnung energetisch entartet ist; die Q_3 -Ordnung ist jetzt auch für kleine Werte der Kopplungskonstanten γ stabil. Daran anschliessend ist für einen kleinen γ -Bereich bei $T=0$ die Zwischenphase stabil, bis ab einem bestimmten γ -Wert die Q_2 -Ordnung die stabile Phase ist. Das bedeutet, dass die Stabilitätsgrenzen im Phasendiagramm nicht mehr vom Koordinatenursprung ausgehen, sondern bei jeweils endlichen, von der Tunnelkonstanten Ω abhängigen Abschnitten beginnen. Für den von uns untersuchten Fall $\Omega = v/4$, $\gamma = .075v$ kann die Lage der Phasengrenzen aus Figur 35 entnommen werden; hier haben wir die inverse Suszeptibilität gegenüber der Temperatur aufgetragen. Der besonders interessierende Zwischenphasenbereich ist dabei vergrössert eingezeichnet.

Die nacheinander auftretenden Phasen lassen sich in folgende kristallographische Raumgruppen¹⁹ einordnen. Die Q_2 -Ordnung gehört zur tetragonalen Raumgruppe $P4_2mc$, auch C_{4v}^7 genannt; die Zwischenphase ist orthorhombisch, sie gehört zu $Fmm2(C_{2v}^{18})$. Die daran anschliessende Q_3 -Ordnung hat die tetragonale $P4/nbm(D_{4h}^3)$ -Symmetrie; die Hochtemperaturphase ist kubisch mit der Bezeichnung $m3m(O_h^1)$.

Wie für die Q_2 -Ordnung können wir jetzt noch eine Näherungsrechnung für kleine Werte von Ω , γ und $T=0$ durchführen. Auch hier nehmen wir an, dass nur zwei Komponenten der Grundzustandswellenfunktion wesentlich von 0 verschieden sind; dann lässt sich diese bis zur Ordnung β^4 formal in der gleichen Weise schreiben wie bei der Q_2 -Ordnung

$$\varphi_0 = (1 - \frac{1}{2}\beta^2 - \frac{1}{8}\beta^4, \beta, 0),$$

wobei der Gleichgewichtswert von β eine andere Form hat. Für die Mittelwerte der Operatoren $\underline{Q}_A$ und $\underline{Q}_B$ können wir bei einer zur Q_3 -Achse symmetrischen Lage ebenfalls die Ergebnisse von der Q_2 -

Ordnung übernehmen

$$\langle Q_{3A} \rangle = \langle Q_{3B} \rangle = -\frac{1}{2} (1 - 3\beta^2) \quad , \quad \langle Q_{2A} \rangle = -\langle Q_{2B} \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} (1 - \beta^2) .$$

Mit einer einfachen geometrischen Überlegung sind daraus die Mittelwerte der Untergitterverzerrungen der Anordnung der numerischen Rechnung abzuleiten; für Untergitter A ergibt sich

$$\langle Q_{3A} \rangle = 1 - \sqrt{3} \beta^2 \cos 30^\circ = 1 - \frac{3}{2} \beta^2 \quad , \quad \langle Q_{2A} \rangle = -\sqrt{3} \beta^2 \sin 30^\circ = -\frac{\sqrt{3}}{2} \beta^2 ,$$

während wir für Untergitter B folgende Abhängigkeit erhalten

$$\langle Q_{3B} \rangle = -\frac{1}{2} \quad , \quad \langle Q_{2B} \rangle = \frac{\sqrt{3}}{2} (1 - 2\beta^2) .$$

Dabei wurde die Bezeichnung benutzt, die in der obigen Skizze eingeführt wurde. Das Molekularfeld hat bei der symmetrischen Anordnung und bei Berücksichtigung der Ankopplung an das elastische Verzerungsfeld die Form

$$F_3^{\text{mol}} = -2(1 - 2\gamma) \langle Q_3 \rangle \quad , \quad F_2^{\text{mol}} = 2 \langle Q_2 \rangle .$$

Daraus gewinnen wir die zu minimalisierende Grundzustandsenergie in MFA-Näherung $E_0 = \langle H^{\text{JT}} - \underline{FQ}/2 \rangle$ als

$$E_0 = -1/2 - \beta\Omega + \frac{3}{2}\beta^4 - \frac{\gamma}{2} + 3\gamma\beta^2 - \frac{3}{2}\gamma\beta^4 ,$$

die ihr Minimum bezüglich β annimmt für

$$6\beta^3 + 6\gamma\beta - \Omega = 0 .$$

Für die Näherungslösung dieser kubischen Gleichung müssen wir zwei Fälle unterscheiden; wir erhalten

$$\begin{aligned} \beta &\approx \left(\frac{\Omega}{6}\right)^{1/3} \left(1 - \gamma \left(\frac{\gamma}{3\Omega}\right)^{1/3} + \frac{\gamma}{3} \frac{\gamma^2}{\Omega^2}\right) & \Omega^2 \gg \gamma^3 \\ \beta &\approx \frac{\Omega}{6\gamma} & \Omega^2 \ll \gamma^3 . \end{aligned}$$

Für beide Fälle stimmt die Näherungslösung sehr gut mit den Resultaten der numerischen Rechnung überein.

V.2 DYNAMIK

Zur Beschreibung der dynamischen Eigenschaften unseres gekoppelten Systems müssen wir zusätzlich die Bewegung der Schwerpunkte der Gitterzellen berücksichtigen, indem wir den kinetischen Energieterm

$$H^{kin} = \frac{m}{2} \sum_l \dot{u}_l^2$$

zum Hamilton-Operator dazunehmen. u_l ist die Schwerpunktskoordinate der Zelle l , m die Gesamtmasse dieser Zelle. Als Bewegungsgleichung für den Schwerpunkt u_l erhalten wir

$$m \ddot{u}_l = \frac{\partial \bar{\sigma}_{lk}}{\partial x_{lk}} \quad \text{mit} \quad \bar{\sigma}_{lk} = \bar{\sigma}_{lk}^0 + \bar{\sigma}_{lk}^1.$$

$\bar{\sigma}_{lk}^0$ ist dabei die Kraft der inneren Spannung ohne Beachtung der Ankopplung an das elastische Verzerrungsfeld; diese führt zu dem Zusatzterm

$$\bar{\sigma}_{xx}^1 = a(-Q_3 + \sqrt{3}Q_1) \quad \bar{\sigma}_{yy}^1 = a(-Q_3 - \sqrt{3}Q_1) \quad \bar{\sigma}_{zz}^1 = 2aQ_3 \quad \bar{\sigma}_{ij}^1 = 0 \quad \text{für } i \neq j.$$

Nach den Fouriertransformationen $r \rightarrow q$ und $t \rightarrow \omega$ ergibt sich die übliche Bewegungsgleichung

$$-m\omega^2 \ddot{u}_q + C_{\alpha\beta\gamma\delta} q_\alpha q_\beta q_\gamma u_\delta + q_\alpha \bar{\sigma}_{\alpha q}^1 = 0$$

mit den elastischen Wellen als Lösungen, die in unserem Fall jedoch durch Kopplungsterme der Form $q_\alpha \bar{\sigma}_{\alpha q}^1$ modifiziert werden. Somit wird das Spinsystem mit Kopplung an das elastische Verzerrungsfeld durch die beiden Bewegungsgleichungen

$$(-i\omega \underline{1} - \underline{H} - \underline{N}V_q) \delta \underline{S} + \underline{G}_q \delta \underline{u} = 0 \quad (m\omega^2 + Cq^2) \delta \underline{u} + \underline{G}_q' \delta \underline{S} = 0$$

charakterisiert, die über die Tensoren $\underline{G}_q$ und $\underline{G}_q'$ verknüpft sind. $\delta \underline{S}$ stellt die Abweichung der Pseudospinoperatoren von ihren Gleichgewichtswerten, die Pseudospin-Moden, dar, während $\delta \underline{u}$ die Schwingung der Schwerpunkte der Gitterzellen um ihre Ruhelage beschreibt, die akustischen Phononen.

Wir wollen im weiteren annehmen, dass die Pseudospinmoden eine wesentlich höhere Frequenz haben als die akustischen Phononen. Deswegen können wir näherungsweise für die Bewegung von $\underline{Q}$ die Ankopplung an das elastische Verzerrungsfeld vernachlässigen. Für die Bewegung von $\underline{u}$ (akustische Moden) lässt sich $\underline{Q}$ adiabatisch eliminieren. Das bedeutet eine Renormierung der elastischen Konstanten.

Unser Interesse richtet sich auf die Lösung der Bewegungsgleichung für das Spinsystem; das Ergebnis der numerischen Auswertung, die Normalschwingungs-Frequenzen, haben wir in Figur 37 eingezeichnet. Figur 38 zeigt den Verlauf der Moden für den besonders inter-

essanten Zwischenphasenbereich mit vergrössertem Temperaturmassstab.

Das Anregungsspektrum des Systems mit Kopplung an das elastische Verzerrungsfeld zerfällt, wie wir es aufgrund des statischen Verhaltens für die von uns gewählten Werte der Parameter Ω und γ erwarten, in drei Teile: den Bereich der Q_2 -Ordnung, den Zwischenphasenbereich und den Bereich der Q_3 -Ordnung. Für die Q_2 - und Q_3 -Ordnungsbereiche gilt sinngemäss die Untersuchung des jeweiligen Anregungsspektrums in Abschnitt IV; die Werte der Molekularfelder weichen allerdings von den dortigen Werten ab, da die Gleichgewichtswerte der Untergitterverzerrungen von der Kopplungskonstante γ abhängig sind. Um den Verlauf der sich teilweise im Zwischenphasenbereich kreuzenden Moden zu verstehen, betrachten wir die Übergänge im Energieschema der jeweiligen Ordnung; diese Diskussion wurde sowohl bei der Q_3 - als auch bei der Q_2 -Ordnung durchgeführt. Wir brauchen deswegen hier nur noch die Verbindung zwischen diesen beiden herzustellen. Dies geschieht durch die folgende Aufstellung, wobei die Moden in abnehmender Reihenfolge ihrer Frequenzen numeriert sind.

<u>Q_2-Ordnung</u>		<u>Q_3-Ordnung</u>	
1	Grundzust. - 2. anger. Zust. ———	I	Grundzust. - 2. ang. Zust.
2	Grundzust. - 2. anger. Zust. XXXX	II	1. - 2. anger. Zust.
3	1. - 2. anger. Zust. XXXX	III	Grundzust. - 2. ang. Zust.
4	1. - 2. anger. Zust. XXXX	IV	Grundzust. - 1. ang. Zust.
5	Grundzust. - 1. anger. Zust. XXXX	V	1. - 2. anger. Zust.
6	Grundzust. - 1. anger. Zust. ———	VI	1. - 2. anger. Zust.

Zu den Übergängen V und VI der Q_3 -Ordnung ist zu sagen, dass für die Q_3 -Ordnung ohne Ankopplung an das elastische Verzerrungsfeld jeweils ein Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand mit einer Beimischung des Übergangs vom ersten in den zweiten angeregten Zustand vorliegt, während sich die Verhältnisse bei Berücksichtigung der Kopplung umkehren. In die obige Aufstellung wurde der jeweils stärkere Anteil der Übergänge der beiden Untergitter eingetragen; man sieht, dass durch den Zwischenbereich gleichartige Übergänge der Q_2 - und Q_3 -Ordnung ineinander übergeführt werden.

Für kleine Werte von Ω und γ können wir die Näherungsrechnung für $T=0$, die wir für die statischen Mittelwerte begonnen haben, auch auf die dynamischen Eigenschaften ausdehnen. Für unsere Betrachtung gehen wir von derselben transformierten Matrix aus wie bei der Näherungsrechnung für die Q_2 -Ordnung, müssen dabei allerdings für einige Matrixelemente kompliziertere Ausdrücke einsetzen, die sich als Folge der Kopplung an das elastische Verzerrungsfeld ergeben. So gilt für die für die statischen Werte ermittelte Beziehung

$$\Omega = 6\beta / (\beta^2 + \gamma),$$

Ausserdem müssen wir die Matrixelemente der Form $\sqrt{3}F_2^{\text{mol}} \pm 3F_3^{\text{mol}}$ neu berechnen, wobei wir den Index 'mol' der Übersichtlichkeit wegen weglassen.

$$\begin{aligned}\sqrt{3}F_2 + 3F_3 &= 3(1 - 2\beta^2 - \gamma + 3\gamma\beta^2) \\ \sqrt{3}F_2 - 3F_3 &= 3(\beta^2 + \gamma - 3\gamma\beta^2) = 3(\beta^2 + \delta)\end{aligned}$$

Damit erhalten wir für die beiden grösseren Eigenfrequenzen

$$\omega_1 = \pm 3(1 - \beta^2), \quad \omega_2 = \pm 3(1 - 2\beta^2 - \gamma + 3\gamma\beta^2).$$

Die 4×4 -Determinante zur Bestimmung der beiden anderen nichtverschwindenden Normalfrequenzen hat für diesen Fall die Form

$$\begin{vmatrix} -i\omega & 3(\beta^2 + \delta) & 0 & 0 \\ -3(\beta^2 + \delta) & -i\omega & \frac{\Omega}{2} \mp c & \sqrt{3}(\frac{\Omega}{2} \pm c) \\ 0 & -\frac{\Omega}{2} & -i\omega & 0 \\ 0 & -\sqrt{3}\frac{\Omega}{2} & 0 & -i\omega \end{vmatrix} = 0 \quad \text{mit } C = 3(\langle S_x \rangle + \langle T_z \rangle) / \sqrt{2}$$

mit den Lösungen

$$\omega_{3,4}^2 = 9(\beta^2 + \delta)^2 + \Omega^2 \pm \Omega C.$$

Setzt man hier die oben gezeigten Abhängigkeiten der Grössen δ, Ω, c von β ein und nimmt

$$\gamma = \frac{\Omega}{6\beta} - \beta^2 \approx O(\beta^2)$$

an, so ergeben sich bis zur Ordnung β^2 die Frequenzen

$$\omega_3 = \pm 3(3\beta^4 + 3\gamma\beta^2 + \gamma^2)^{1/2} \quad \omega_4 = \pm 3(\gamma^2 - \beta^4)^{1/2}.$$

Diese Näherungslösungen stimmen ebenfalls gut mit den Ergebnissen der numerischen Rechnung überein.

VI. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit verfolgt den Zweck, eine Übersicht über das Gebiet der Jahn-Teller-induzierten strukturellen Phasenübergänge mit Berücksichtigung der Dynamik zu vervollständigen. Nachdem zur Vorbereitung eine Untersuchung der statischen Eigenschaften des reinen Ordnungs- Unordnungsfalles erfolgt war¹⁴ und die Dynamik des ferrodistortiv ordnenden Systems behandelt wurde⁸, wandten wir unsere Aufmerksamkeit dem antiferrodistortiv ordnenden System zu. Die Wahl der einfachsten möglichen Einteilchen-Näherung, der Molekularfeld- bzw. Random-Phase-Approximation, begründet sich bei diesen Arbeiten durch den Übersichts-Charakter. Eine Verbesserung der Theorie ist nach vielen Richtungen hin möglich; besonders wünschenswert wäre z.B. eine spezielle Untersuchung des Soft-Mode-Verhaltens des Systems, da von der Hochtemperaturphase kommend bei der Übergangstemperatur kein solcher "weicher" Mode auftritt; ein solcher Mode sollte Diffusions- oder Relaxationscharakter haben und wird in unserem Modell durch einen $\omega=0$ -Mode dargestellt. Wünschenswert wäre auch eine Untersuchung der übrigen antiferrodistortiven Strukturen sowie eine Ausdehnung der Theorie auf andere als einfach kubische Strukturen.

Zusammenfassend sind die von uns betrachteten Systeme folgendermassen zu charakterisieren. Wir haben unseren Kristall aus Jahn-Teller-Oktaederkomplexen aufgebaut, die sowohl unterhalb als auch oberhalb der Phasenübergangstemperatur verzerrt sind. Dies wurde experimentell zum erstenmal mit Hilfe von Röntgen- und Mössbauer-Messungen von G.L. Bacchella et al¹⁷ gefunden. Die Beschränkung unserer Untersuchungen auf tetragonal geweitete Oktaederkomplexe (Kap. II.1) wird durch eine neuere experimentelle Arbeit von C. Friebe und D. Reinen¹⁵ gerechtfertigt; danach sind nur tetragonal geweitete Oktaeder mit 6 gleichen Liganden bekannt.

Das Ergebnis der Untersuchung der antiferrodistortiven q_R -Strukturen ohne Berücksichtigung der Ankopplung an das elastische Verzerrungsfeld zeigt, dass unabhängig von der Tunnelkonstanten die Q_3 -Ordnung die stabile Phase ist. In¹⁴ haben wir eine grosse Zahl von experimentellen Arbeiten speziell aus dem Bereich der Spinelle und Perowskite angegeben, die ein solches Verhalten zeigen. Ergebnisse neuerer Experimente sind in der Veröffentlichung¹⁶ durch die Literaturverweise gegeben.

Berücksichtigen wir die Ankopplung an das elastische Verzerrungsfeld, so kann sich je nach Stärke der Kopplung und vorliegender Temperatur entweder die Q_3 - oder Q_2 -Ordnung oder die diese beiden Phasen ineinander überführende Zwischenphase einstellen. Es könnte sein, dass ein solches Verhalten auf kürzlich durchgeführte Experimente von C. Friebel und D. Reinen (mündliche Mitteilung) an flächenzentrierten Jahn-Teller-Kristallen anwendbar ist.

LITERATURVERZEICHNIS

- 1 H.A.Jahn,E.Teller Proc.Roy.Soc. A161, 220 (1937)
 H.A.Jahn Proc.Roy.Soc. A164, 117 (1938)
- 2 H.A.Kramers Proc.Acad.Sci.Amst. 33, 959 (1930)
- 3 B.Bleaney,K.D.Bowers Proc.Phys.Soc. A65, 667 (1952)
- 4 M.D.Sturge Sol.State Phys. 20, 95 (1967)
- 5 W.Gebhardt Festkörperprobleme IX, Pergamon 1969
- 6 F.S.Ham 'Jahn-Teller-Effects in Elektron Para-
 magnetic Resonance Spectra'
 Plenum Press 1971
- 7 R.Englman 'The Jahn-Teller-Effect in Molecules and
 Crystals' Wiley-Interscience 1972
- 8 H.Thomas,K.A.Müller Phys.Rev.Lett. 28, 820 (1972)
- 9 H.Thomas 'Structural Phase Transitions and Soft
 Modes' in E.J.Samuelsen,E.Andersen,J.
 Feder ed. 'Structural Phase Transitions
 and Soft Modes' Oslo 1971,p. 15
- 10 M.Tinkham 'Group Theory and Quantum Mechanics'
 McGraw-Hill 1964
- 11 J.S.Griffith 'The Irreducible Tensor Method for Mole-
 cular Symmetry Groups'Prentice-Hall 1962
- 12 H.Thomas 'Mean Field Theory of Phase Transitions'
 International School of Physics 'Enrico
 Fermi' Varenna 1973
- 13 L.D.Landau,E.M.Lifschitz
 Lehrbuch der Theoretischen Physik VII
 Berlin 1965

14 K.H.Höck,G.Schröder,H.Thomas

in Vorbereitung und Diplomarbeiten K.H.
Höck,H.Kaufmann 'Strukturelle Phasenüber-
gänge von kubischer zu tetragonaler Sym-
metrie des Ordnungs- Unordnungstyps'
Frankfurt 1973

15 C.Friebel,D.Reinen Z.anorg.allg.Chem. 407, 193 (1974)

16 C.Friebel Z.Naturforsch. 22b, 295 (1974)

17 G.L.Bacchella et al. Bulletin de la Société Scientifique de
Bretagne T. XXXIX, 121 (1964)

18 Dieses Problem wird in Ref.9 ausführlich
behandelt

19 International Tables of X-Ray Crystallo-
graphy Kynoch Press 1965

20 D.Herzberg Discussions Faraday Soc. 35, 7 (1963)

21 M.C.M.O'Brien Proc.Roy.Soc. A281, 323 (1964)

Tabelle 1. Liste der Pseudospinoperatoren in Matrixdarstellung

$$\begin{aligned}
 S_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} & S_y &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix} & S_z &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \\
 E_1 &= \frac{1}{2\sqrt{3}} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & E_2 &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\
 T_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & i \\ 0 & -i & 0 \end{bmatrix} & T_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} & T_3 &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

Tabelle 2. Kommutatoren zwischen den Pseudospinoperatoren

	S_x	S_y	S_z	E_1	E_2	T_1	T_2	T_3
$S_x,$	0	iS_z	$-iS_y$	$-i\sqrt{3}T_1$	$-iT_1$	$i(\sqrt{3}E_1+E_2)$	$-iT_3$	iT_2
$S_y,$	$-iS_z$	0	iS_x	$i\sqrt{3}T_2$	$-iT_2$	iT_3	$-i(\sqrt{3}E_1-E_2)$	$-iT_1$
$S_z,$	iS_y	$-iS_x$	0	0	$2iT_3$	$-iT_2$	iT_1	$-2iE_2$
$E_1,$	$i\sqrt{3}T_1$	$-i\sqrt{3}T_2$	0	0	0	$-i\sqrt{3}S_x$	$i\sqrt{3}S_y$	0
$E_2,$	iT_1	iT_2	$-2iT_3$	0	0	$-iS_x$	$-iS_y$	$2iS_z$
$T_1,$	$-i(\sqrt{3}E_1+E_2)$	$-iT_3$	iT_2	$i\sqrt{3}S_x$	iS_x	0	$-iS_z$	iS_y
$T_2,$	iT_3	$i(\sqrt{3}E_1-E_2)$	$-iT_1$	$-i\sqrt{3}S_y$	iS_y	iS_z	0	$-iS_x$
$T_3,$	$-iT_2$	iT_1	$2iE_2$	0	$-2iS_z$	$-iS_y$	iS_x	0

Tabelle 3. Koeffizientenmatrizen der Bewegungsgleichungen

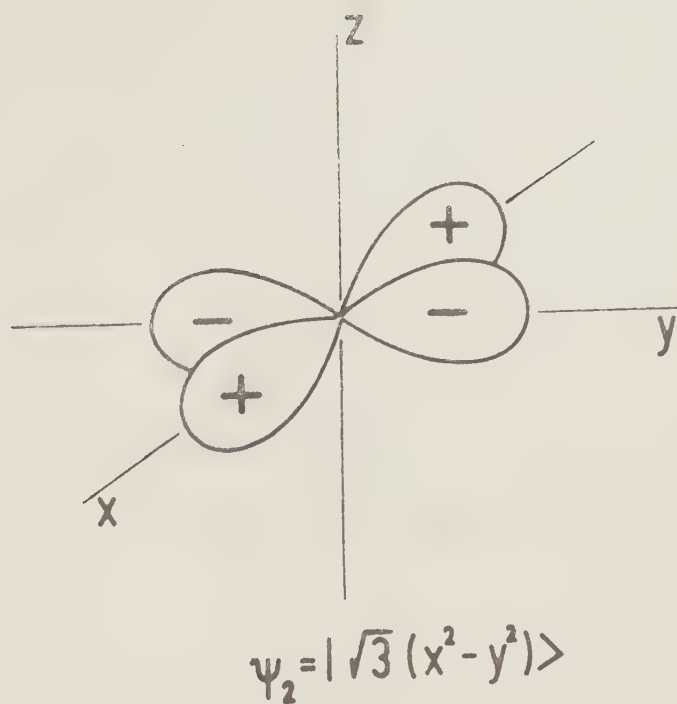
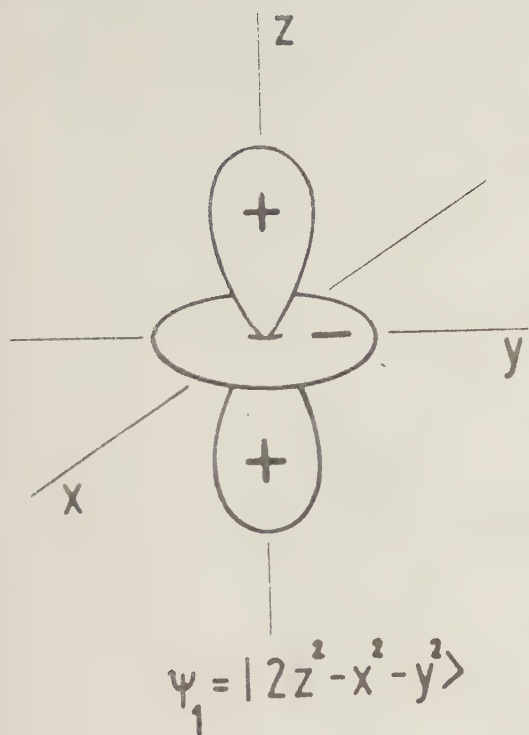
$$\begin{aligned}
 M &= \begin{bmatrix} 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}F_2 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{2}(3F_3+\Omega) & 0 & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}F_2 & 0 & \frac{\Omega}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(3F_3-\Omega) & 0 \\ 0 & \frac{\Omega}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Omega \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}\Omega & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\Omega}{\sqrt{2}} & 0 & \sqrt{3}F_2 \\ \frac{1}{2}(3F_3+\Omega) & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}\Omega & \frac{\Omega}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2}F_2 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}(3F_3-\Omega) & 0 & 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}F_2 & 0 & \frac{\Omega}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & -\Omega & 0 & -\sqrt{3}F_2 & 0 & \frac{\Omega}{\sqrt{2}} & 0 \end{bmatrix} \\
 N &= \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}\langle S_x \rangle & \frac{\sqrt{3}}{2}\langle T_2 \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}\langle T_2 \rangle & \frac{\sqrt{3}}{2}\langle S_x \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \langle E_2 \rangle & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

BESCHREIBUNG DER NACHFOLGENDEN FIGUREN

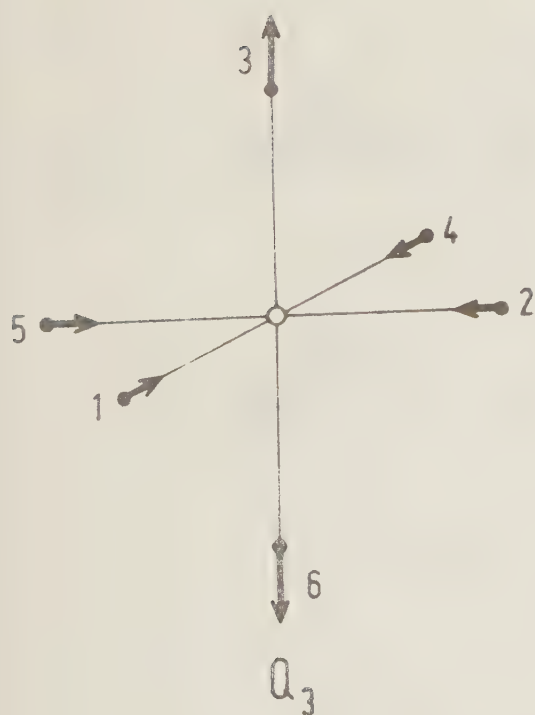
- Fig. 1 Elektronische Wellenfunktionen eines E-Dubletts.
- Fig. 2 Lokale Normalkoordinaten Q_3, Q_2 eines oktaedrischen Komplexes.
- Fig. 3 Potentialfläche $V(Q_3, Q_2)$ bei linearer Jahn-Teller-Kopplung (nach M.D.Sturge⁴).
- Fig. 4 Niveaulinien für das Potential $V(Q_3, Q_2)$ bei Berücksichtigung anharmonischer Terme (nach D.Herzberg²⁰).
- Fig. 5 Energieniveaus eines E-Zustandes als Funktion des anharmonischen Potentialtermes; V_0 ist die Höhe der Potentialbarriere. Die Niveaus haben die Drehimpuls-Quantenzahlen $\nu=1/2, 3/2, \dots$, von unten gezählt (nach M.C.M.O'Brien²¹).
- Fig. 6 Darstellung der Q_2 -und Q_3 -Ordnung im Konfigurationsraum.
- Fig. 7 Darstellung der Q_2 -und Q_3 -Ordnung in der Gitterzelle.
- Fig. 8 Feldabhängigkeit der Eigenvektoren des MFA-Hamilton-Operators der Q_3 -Ordnung.
- Fig. 9 Feldabhängigkeit der Eigenwerte des MFA-Hamilton-Operators der Q_3 -Ordnung.
- Fig.10 Abhängigkeit der Untergitterverzerrung $\langle Q_{3A} \rangle$ der Q_3 -Ordnung vom Tunnelparameter Ω/F_3 für $T=0$.
- Fig.11 Darstellung der Untergitterverzerrungen $\langle Q_{3A} \rangle$ und $\langle Q_{3B} \rangle$ und der gemittelten Jahn-Teller-Energie für die beiden Untergitter der Q_3 -Ordnung als Funktion der Temperatur ($\Omega=\nu/4$).
- Fig.12 Primärer Ordnungsparameter $Q_{qR} = \langle Q_{3A} \rangle - \langle Q_{3B} \rangle$ und induzierter Ordnungsparameter $Q_{qO} = \langle Q_{3A} \rangle + \langle Q_{3B} \rangle$ der Q_3 -Ordnung als Funktion der Temperatur ($\Omega=\nu/4$).
- Fig.13 Eigenwerte und zugehörige Eigenvektoren der inversen Suszeptibilität der Q_3 -Ordnung als Funktion der Temperatur ($\Omega=\nu/4$).
- Fig.14 Darstellung der Untergitterverzerrung $\langle Q_3 \rangle, \langle Q_2 \rangle$ und der mittleren Jahn-Teller-Energie für Untergitter A der Q_2 -Ordnung als Funktion der Temperatur ($\Omega=\nu/4$).
- Fig.15 Darstellung der Untergitterverzerrung der Q_2 -Ordnung in der Q_3 - Q_2 -Ebene. Parameter ist die Temperatur in Einheiten von $2kT/\nu$ ($\Omega=\nu/4$).
- Fig.16 Eigenwerte und zugehörige Eigenvektoren der inversen

Suszeptibilität $\underline{\chi}^{-1}$ der Q_2 -Ordnung als Funktion der Temperatur ($\Omega=v/4$).

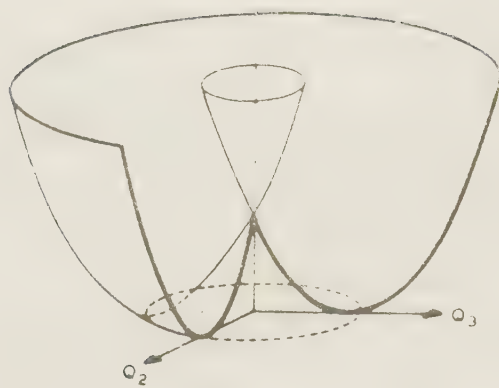
- Fig.17 Abhängigkeit der Untergitterverzerrung $\langle \underline{Q} \rangle = (\langle Q_3 \rangle, \langle Q_2 \rangle)$ der Q_2 -Ordnung vom Tunnelparameter Ω für $T=0$.
- Fig.18 Darstellung der Untergitterverzerrung $\langle \underline{Q} \rangle$ der Q_2 -Ordnung für $T=0$ in der Q_3 - Q_2 -Ebene. Parameter ist die Tunnelkonstante Ω/v , Koordinatenursprung ist $\underline{Q} = (0, \sqrt{3}/3)$.
- Fig.19 Temperaturabhängigkeit der Energie-Eigenwerte des MFA-Hamilton-Operators der Q_2 -Ordnung.
- Fig.20 Temperaturabhängigkeit der Normalschwingungs-Frequenzen der Q_3 -Ordnung. Eingezeichnet sind gerade ($\omega^{(e)}$) und ungerade ($\omega^{(o)}$) Moden ($\Omega=v/4$).
- Fig.21,22 Temperaturabhängigkeit der physikalischen Eigenvektoren der Q_3 -Ordnung zu den geraden Anregungen $\omega_1^{(e)}, \omega_2^{(e)}$ ($\Omega=v/4$).
- Fig.23-26 Temperaturabhängigkeit der physikalischen Eigenvektoren der Q_3 -Ordnung zu den ungeraden Anregungen $\omega_1^{(o)}, \omega_2^{(o)}, \omega_3^{(o)}, \omega_4^{(o)}$ ($\Omega=\frac{v}{4}$).
- Fig.27 Temperaturabhängigkeit der Normalschwingungs-Frequenzen der Q_2 -Ordnung. Imaginäre Werte sind gestrichelt eingezeichnet ($\Omega=v/4$).
- Fig.28-33 Temperaturabhängigkeit der physikalischen Eigenvektoren der Q_2 -Ordnung in der Reihenfolge abnehmender Grösse der Normalschwingungs-Frequenzen ($\Omega=v/4$).
- Fig.34 Darstellung der Verzerrungen $\langle \underline{Q}_A \rangle, \langle \underline{Q}_B \rangle$ und der mittleren Jahn-Teller-Energie der Untergitter A und B des gekoppelten Systems als Funktion der Temperatur ($\Omega=v/4, \gamma=.075v$).
- Fig.35 Eigenwerte der inversen Suszeptibilität $\underline{\chi}^{-1}$ des gekoppelten Systems als Funktion der Temperatur. Der kleinste Eigenwert ist für den eingerahmten Zwischenbereich vergrössert dargestellt ($\Omega=v/4, \gamma=.075v$).
- Fig.36 Phasendiagramm für das System mit Ankopplung an das elastische Verschiebungsfeld für den Fall $\Omega=0$. (Ref.¹⁴)
- Fig.37 Temperaturabhängigkeit der Normalschwingungs-Frequenzen des gekoppelten Systems ($\Omega=v/4, \gamma=.075v$).
- Fig.38 Vergrösserte Darstellung des Zwischenphasenbereichs von Figur 37 ($\Omega=v/4, \gamma=.075v$).



FIGUR 1

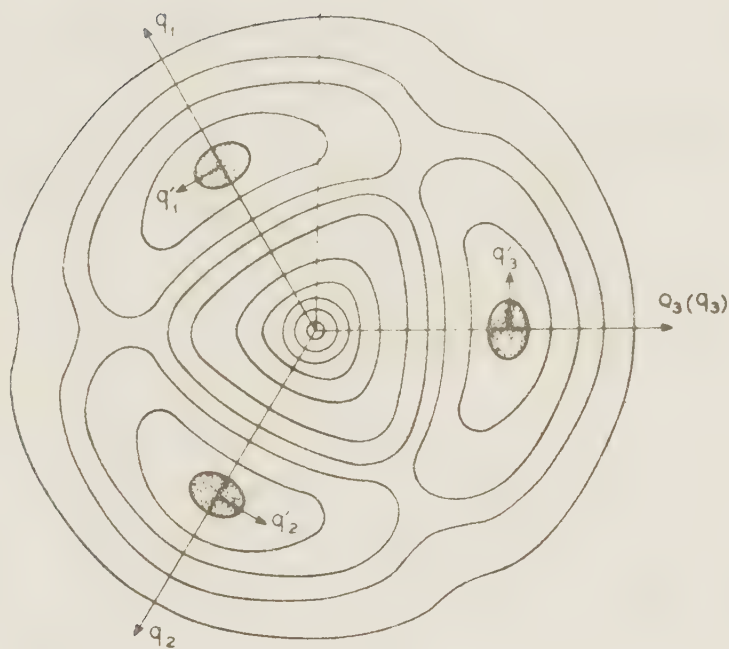


FIGUR 2

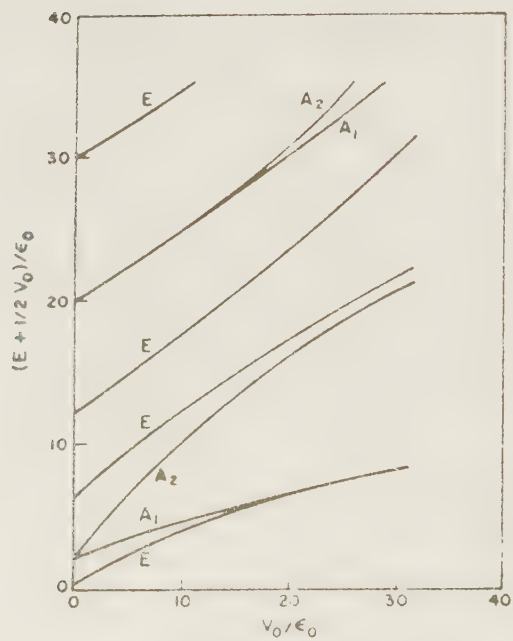


FIGUR 3

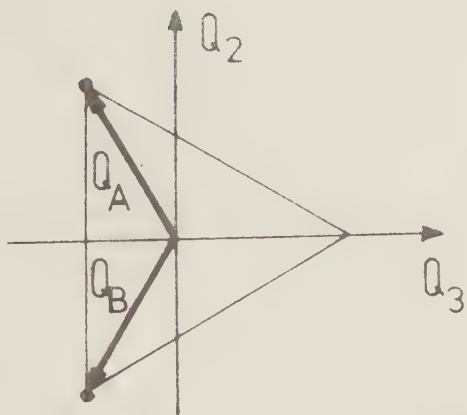
ΔQ_2



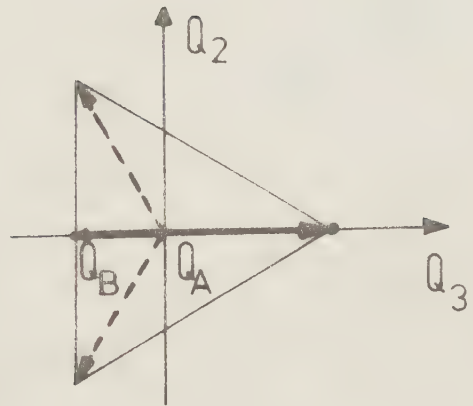
FIGUR 4



FIGUR 5

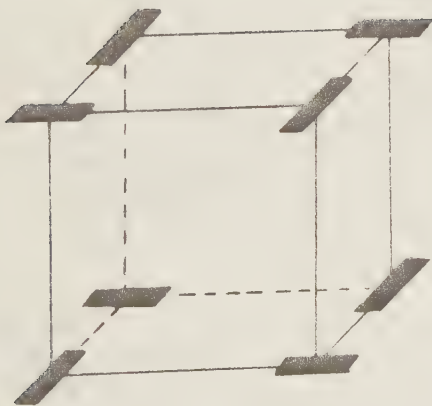


Q_2 -Ordnung

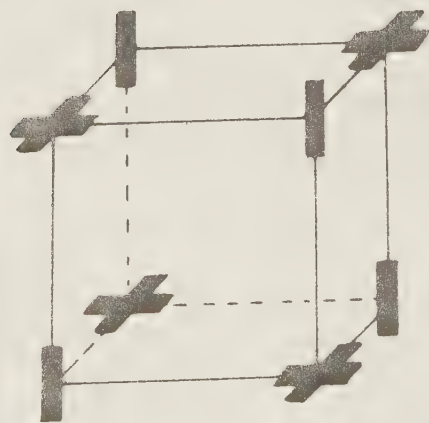


Q_3 -Ordnung

FIGUR 6



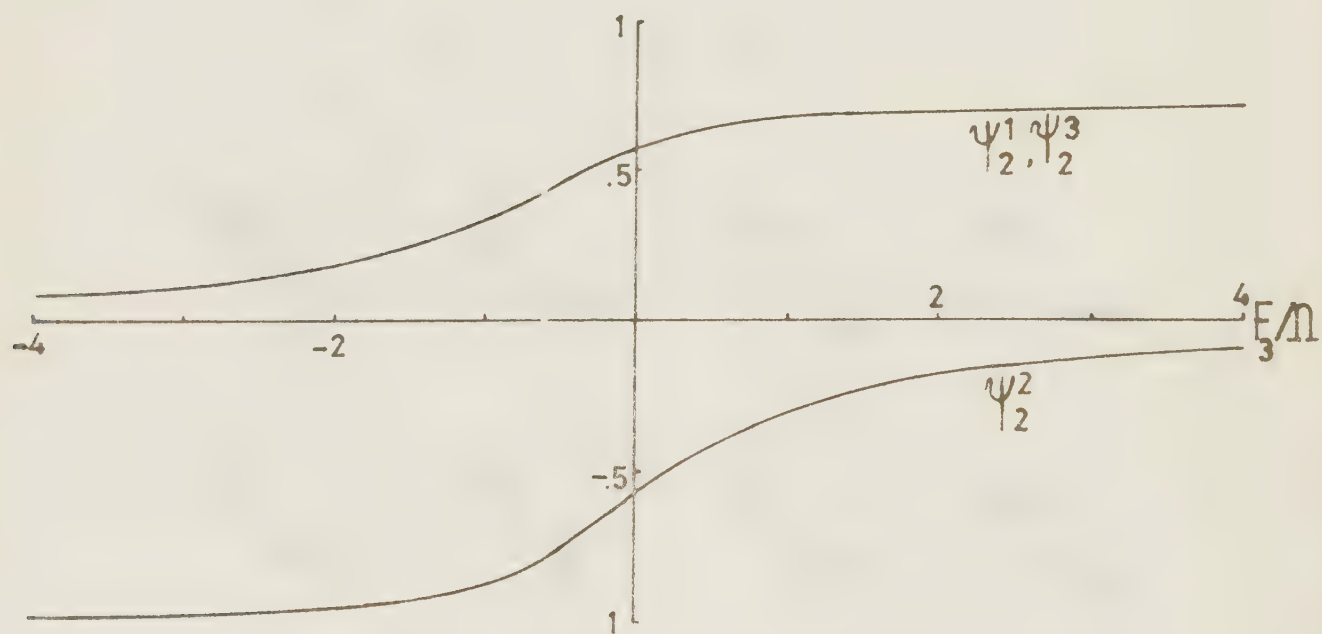
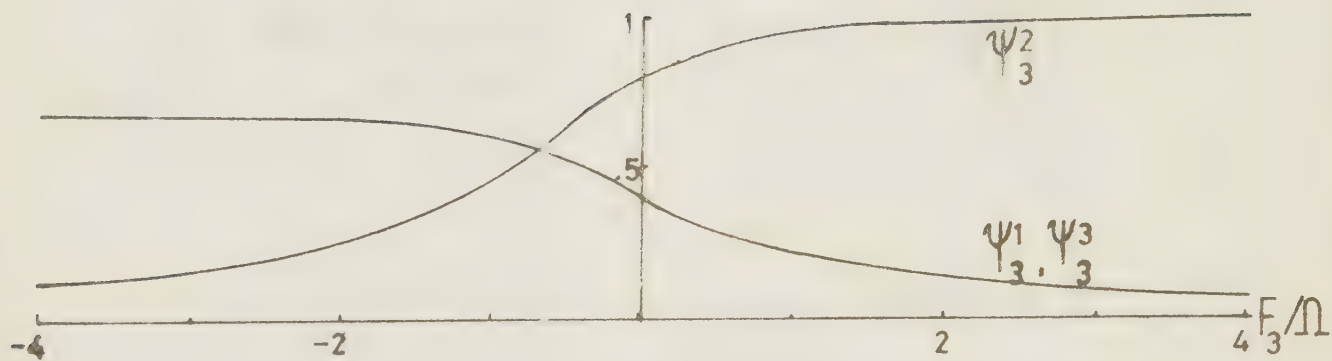
Q_2 -Ordnung

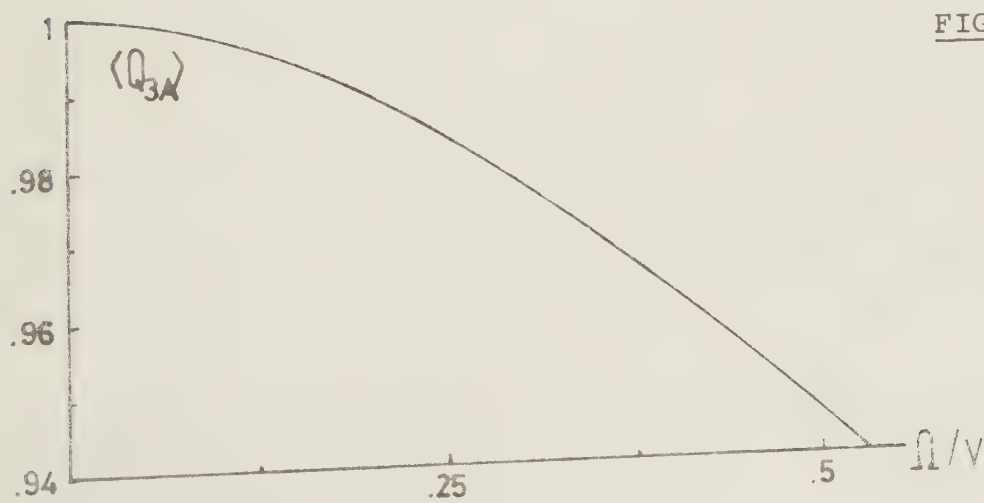
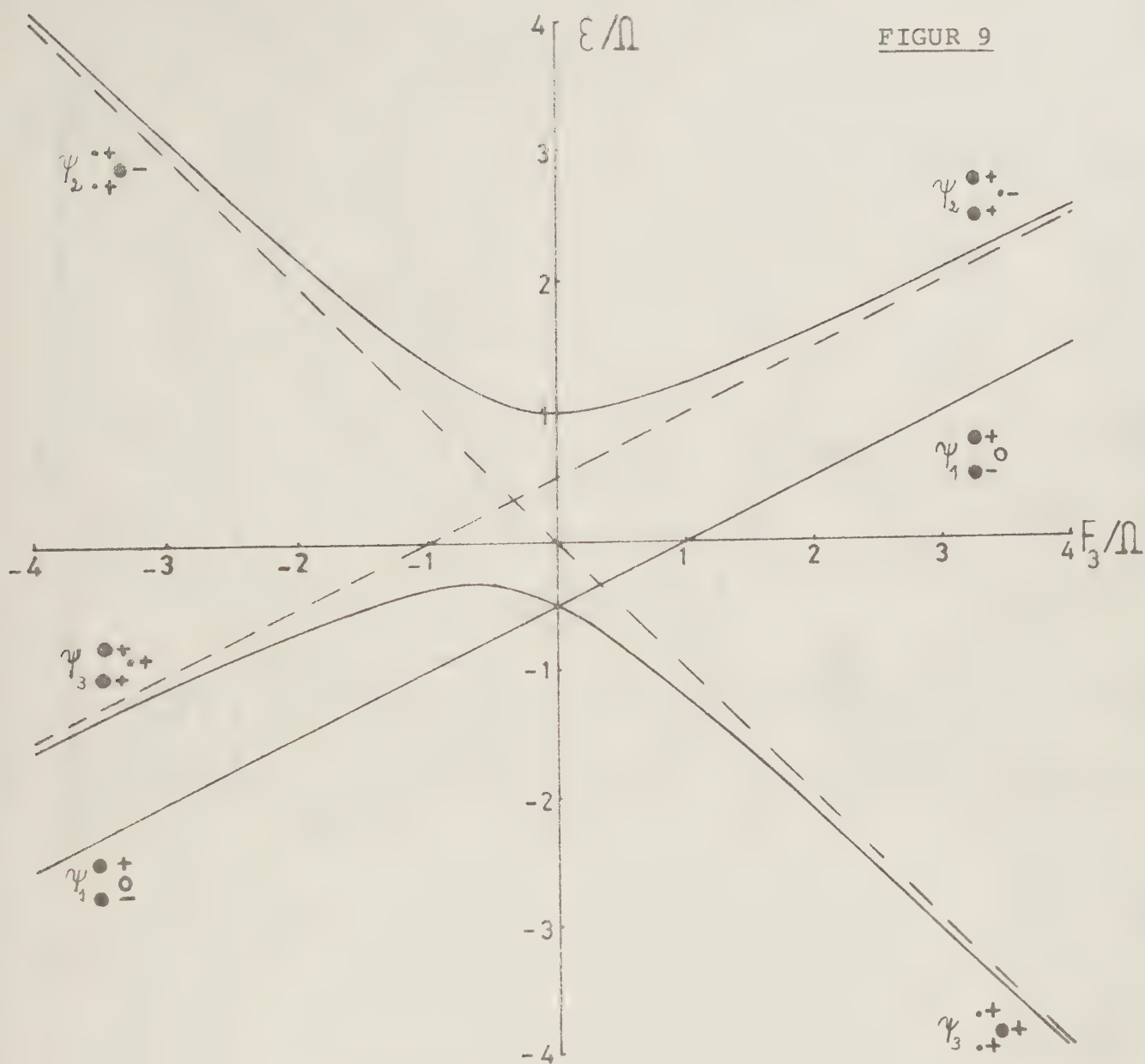


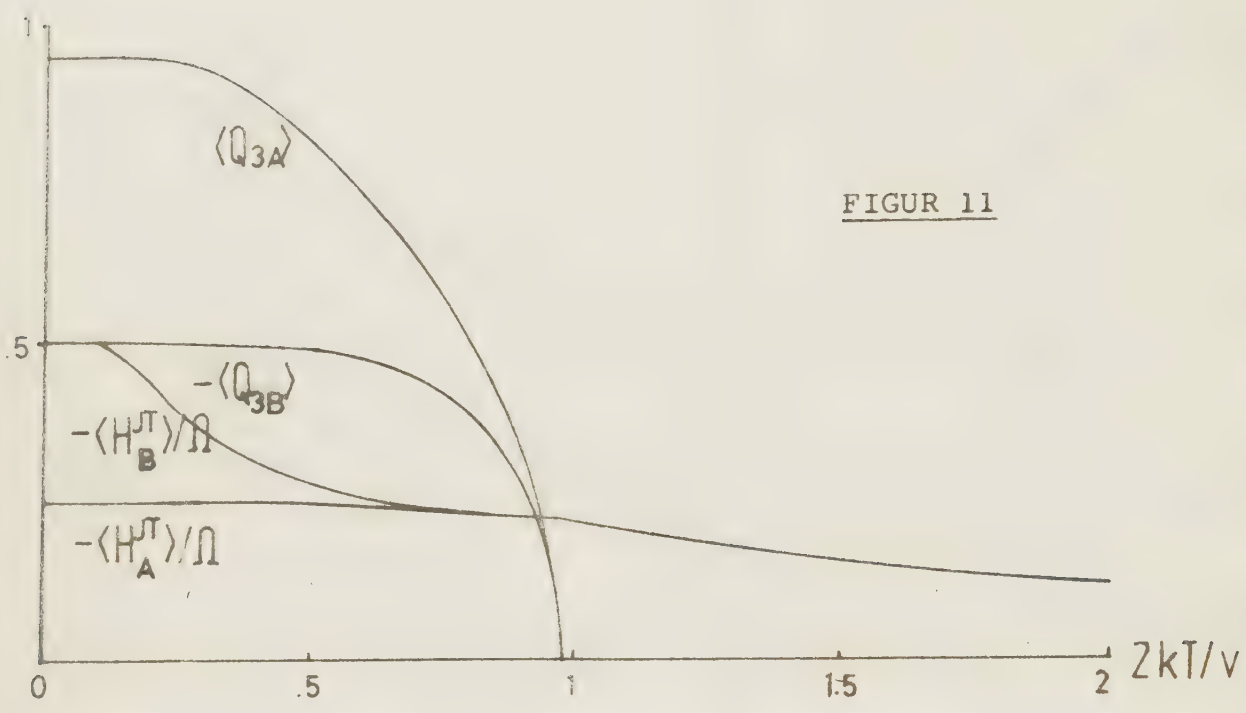
Q_3 -Ordnung

FIGUR 7

FIGUR 8





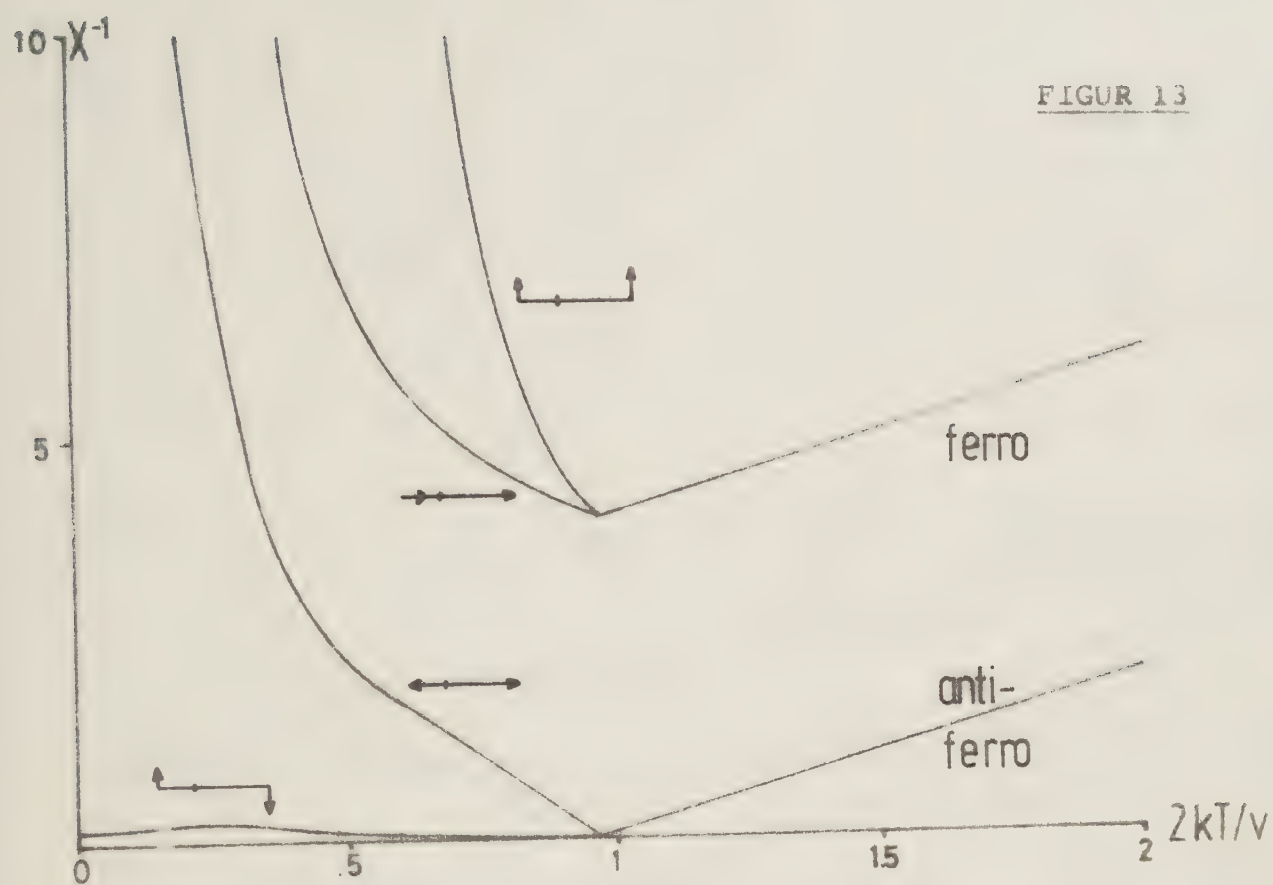


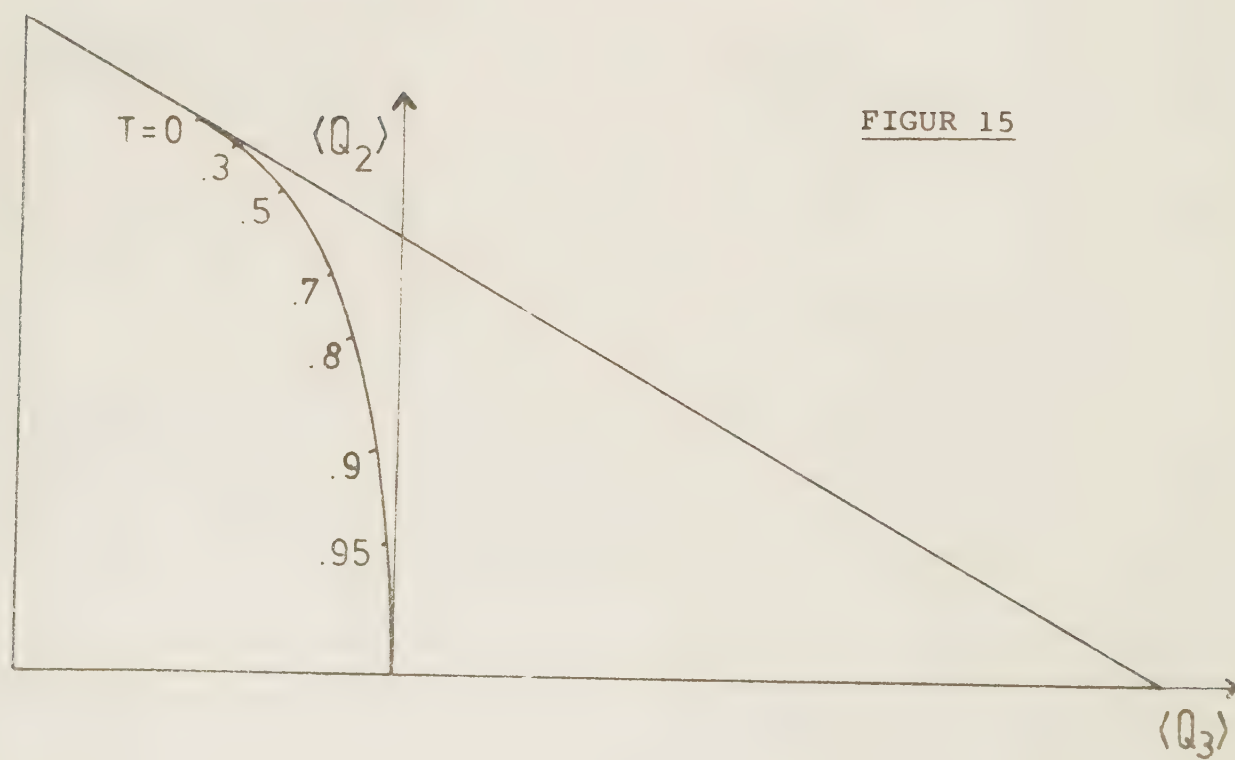
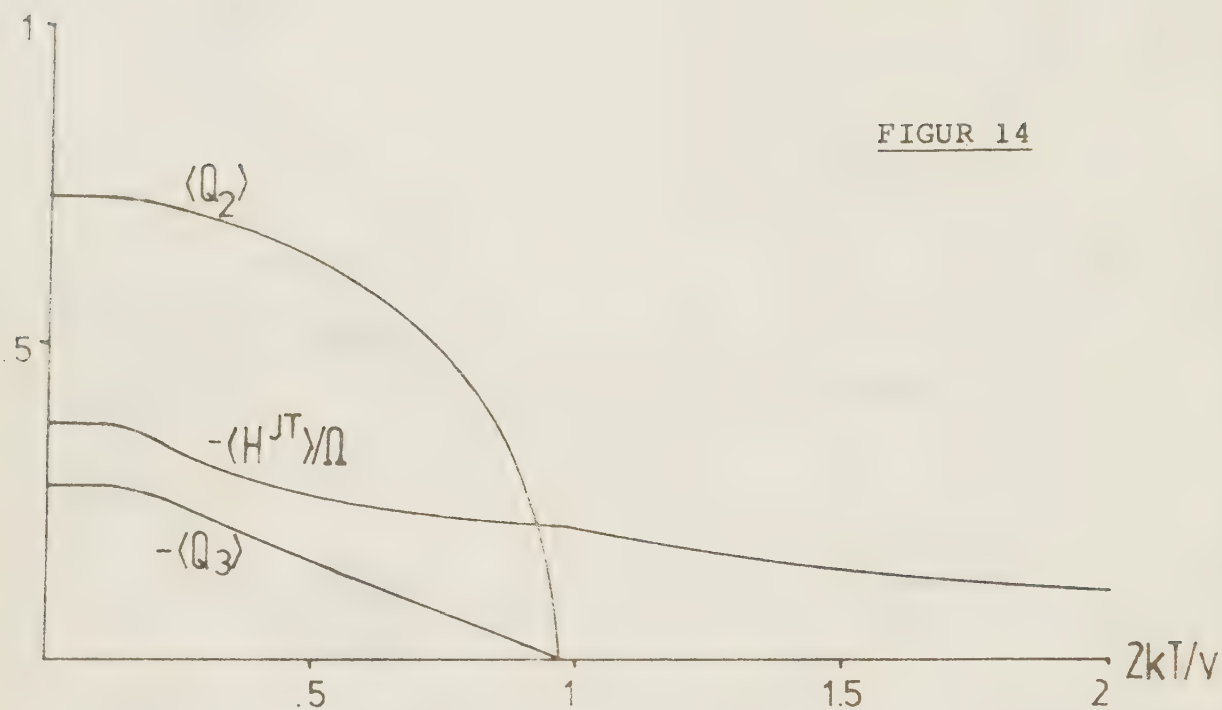
FIGUR 11



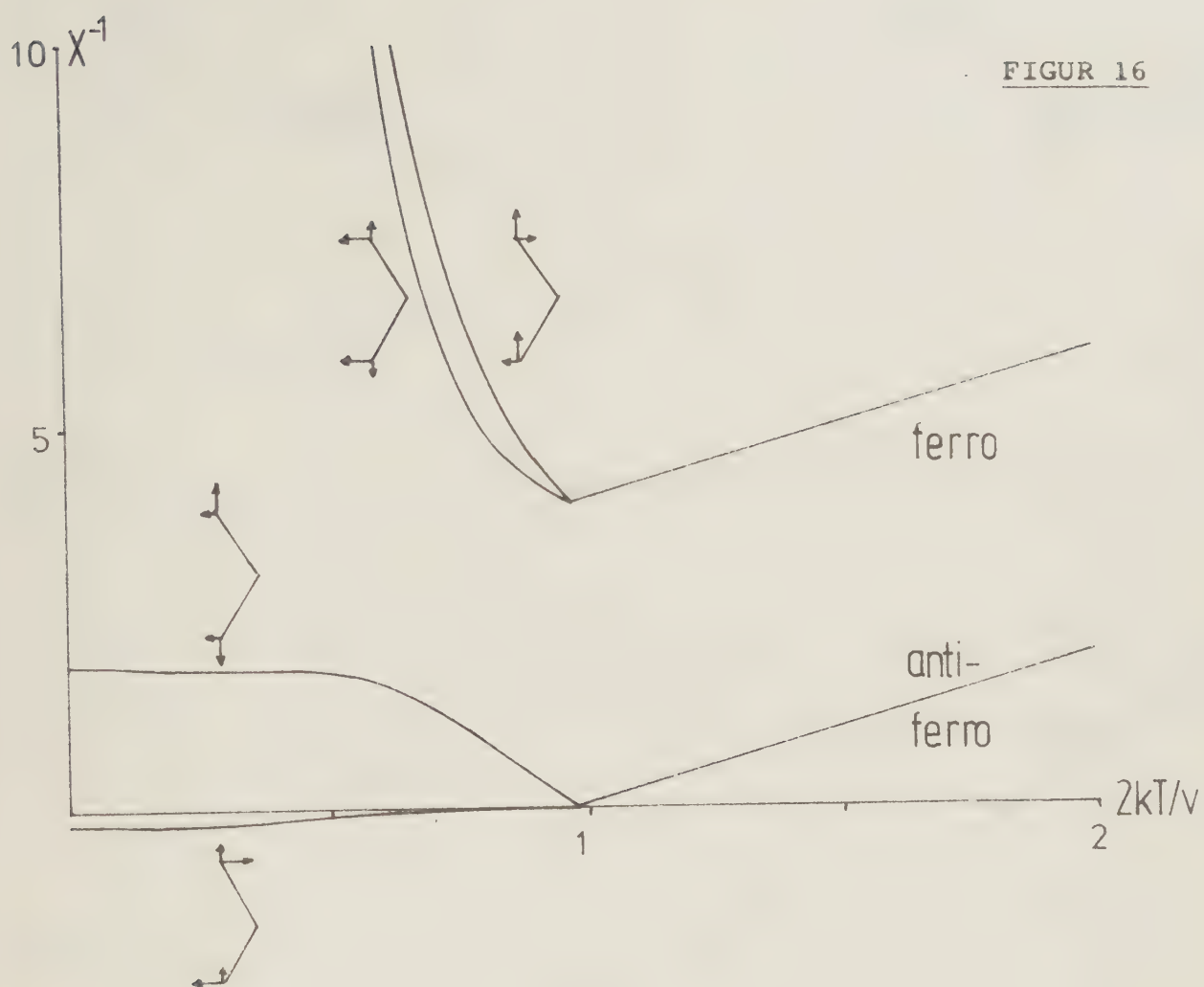
FIGUR 12

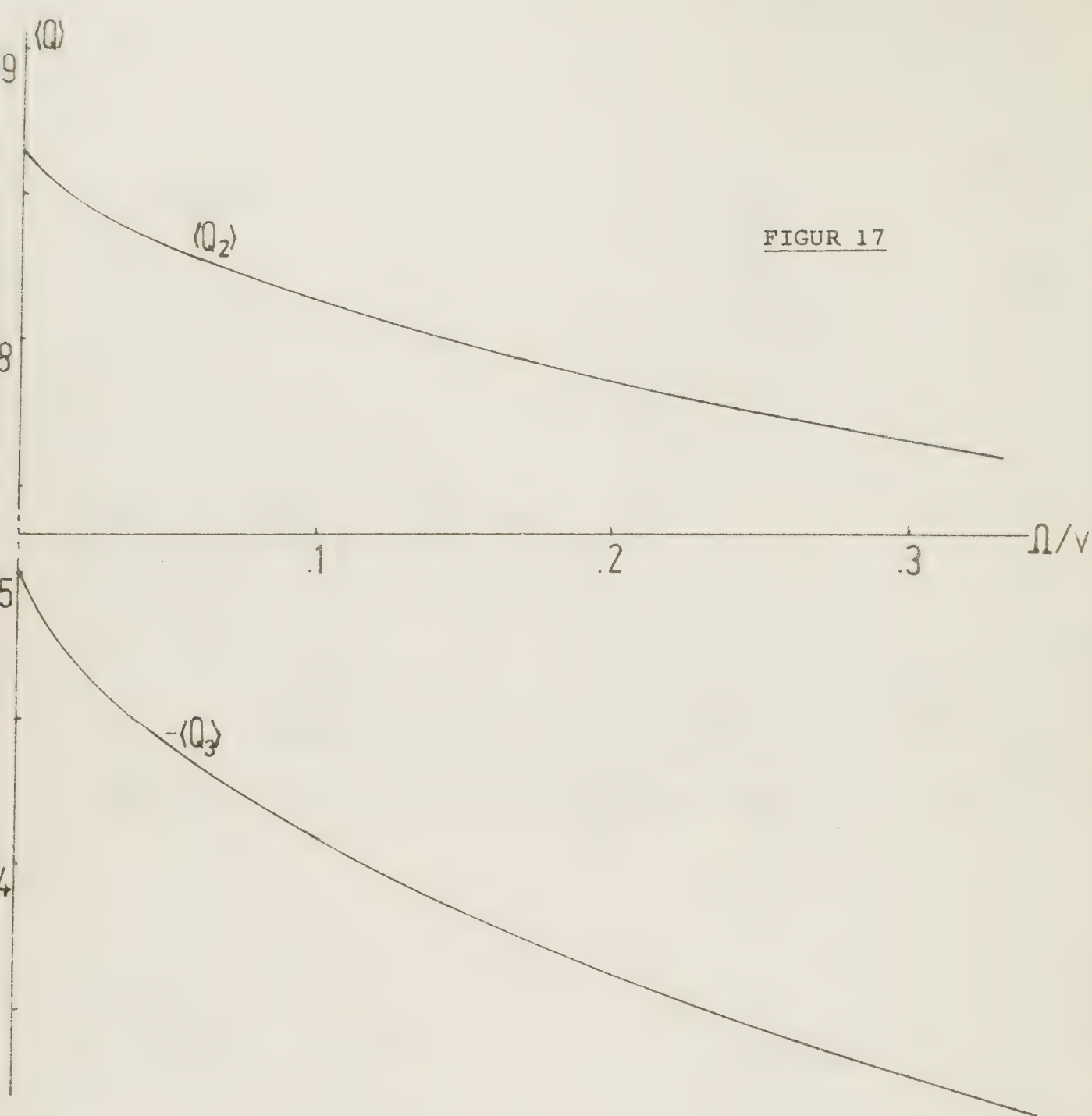
FIGUR 13



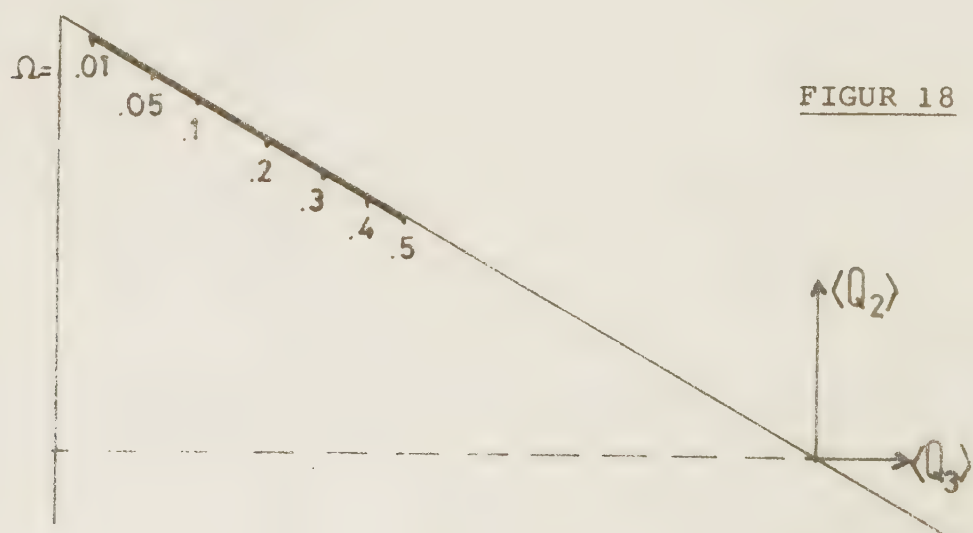


FIGUR 16



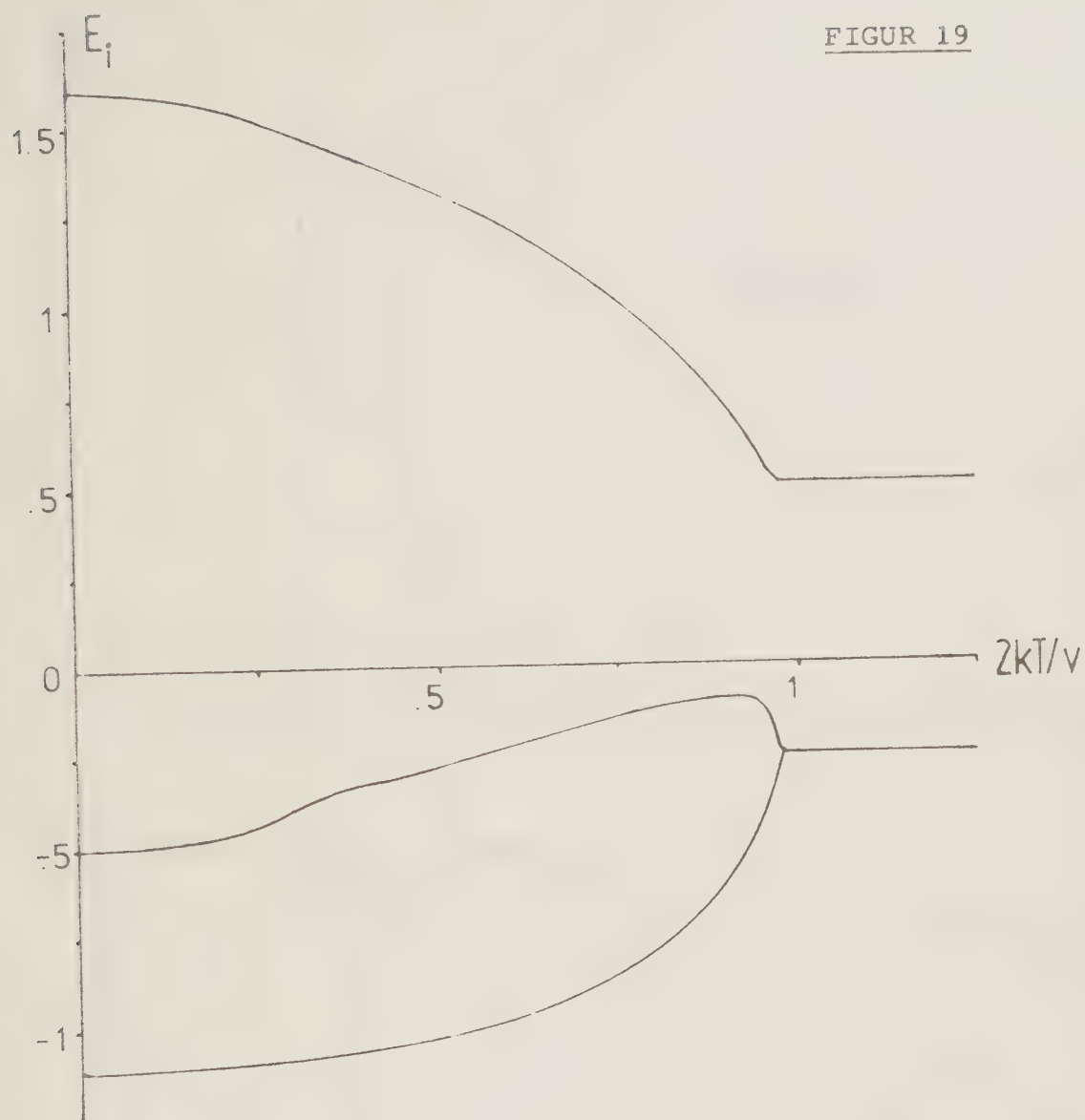


FIGUR 17

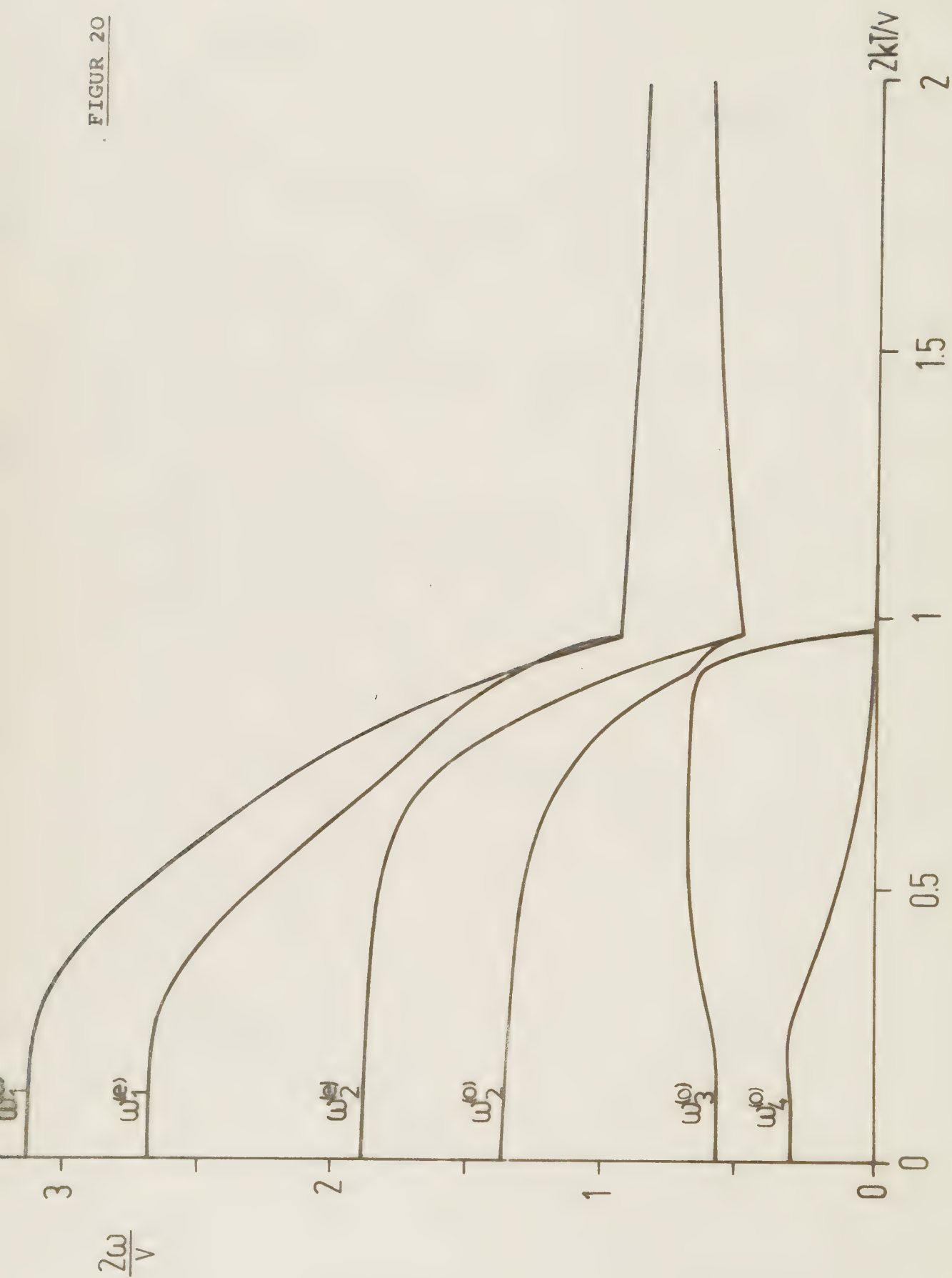


FIGUR 18

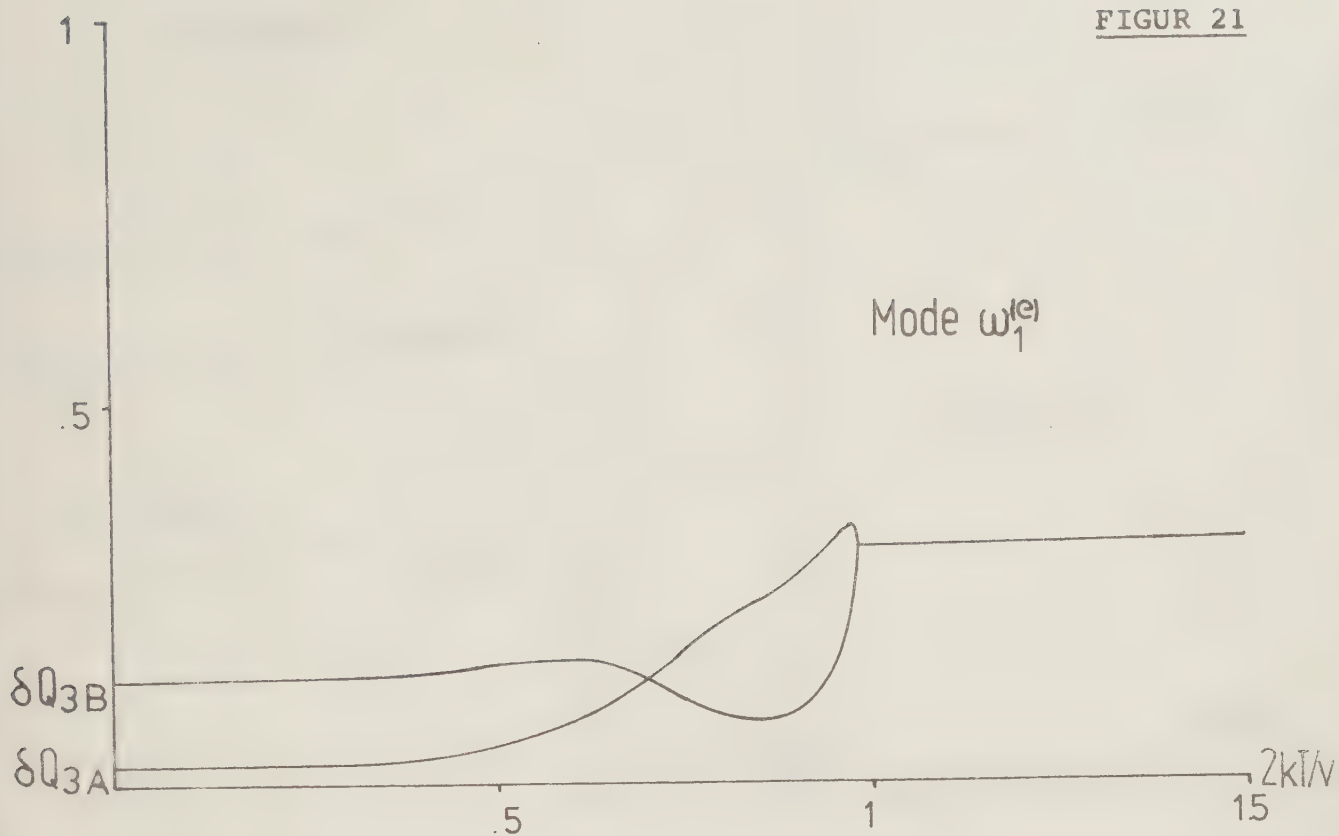
FIGUR 19



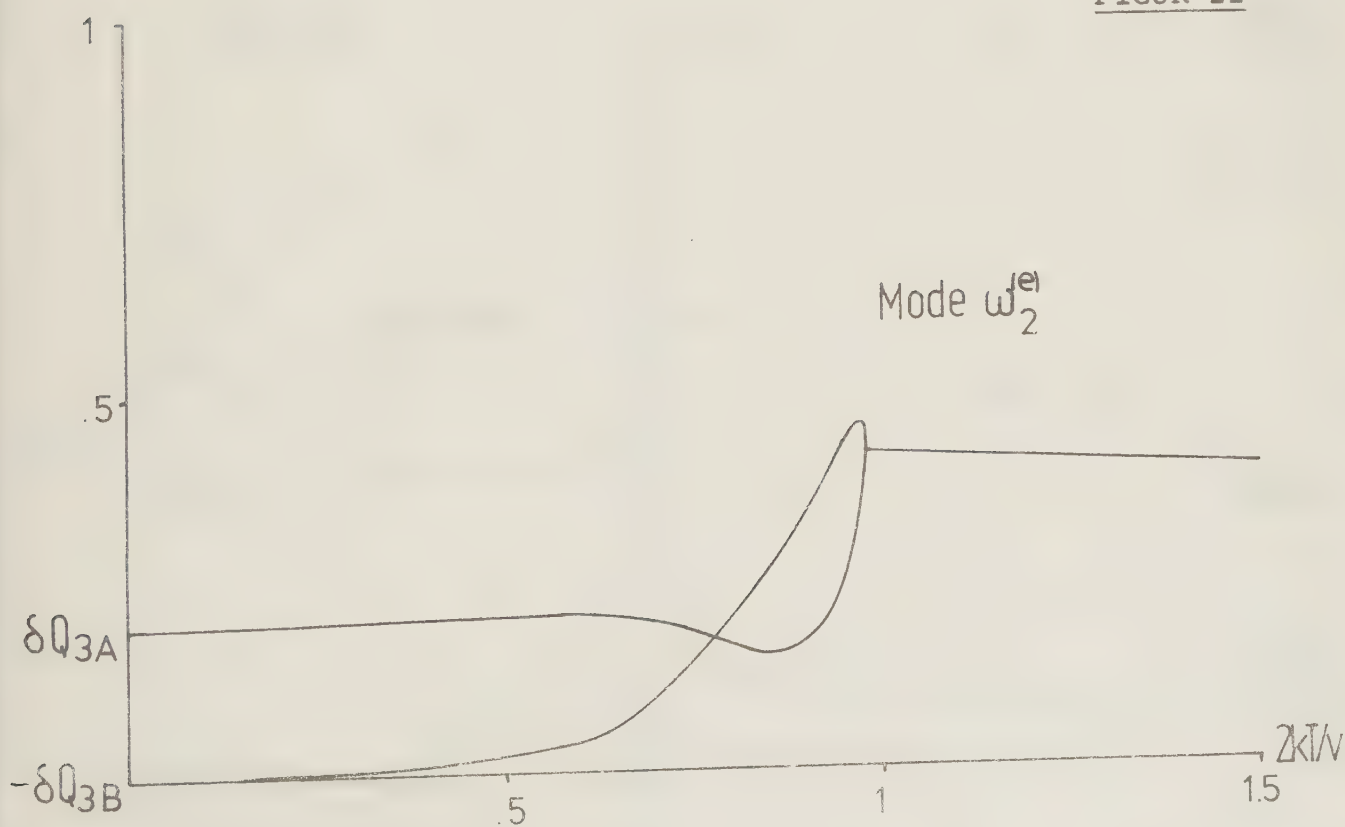
FIGUR 20



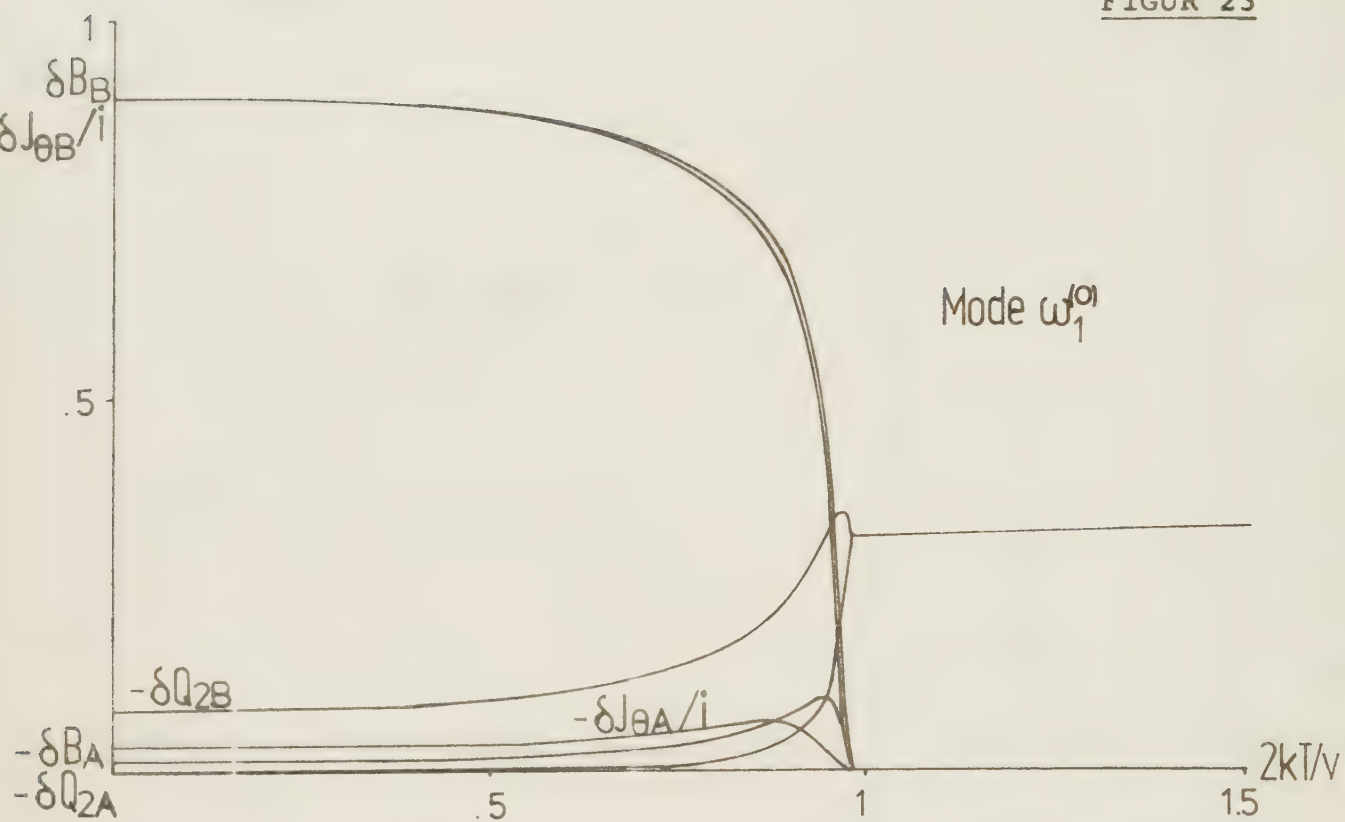
FIGUR 21



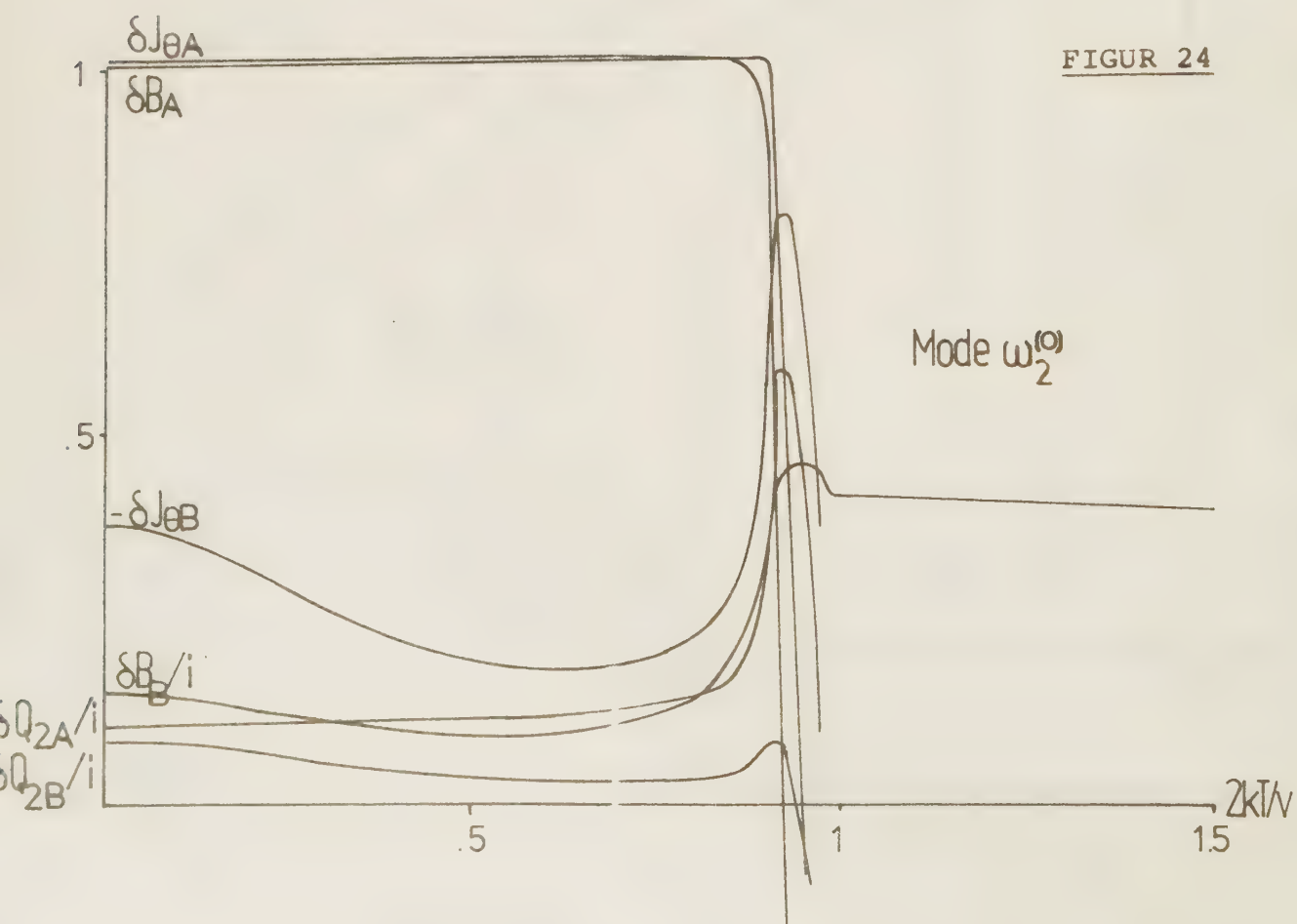
FIGUR 22



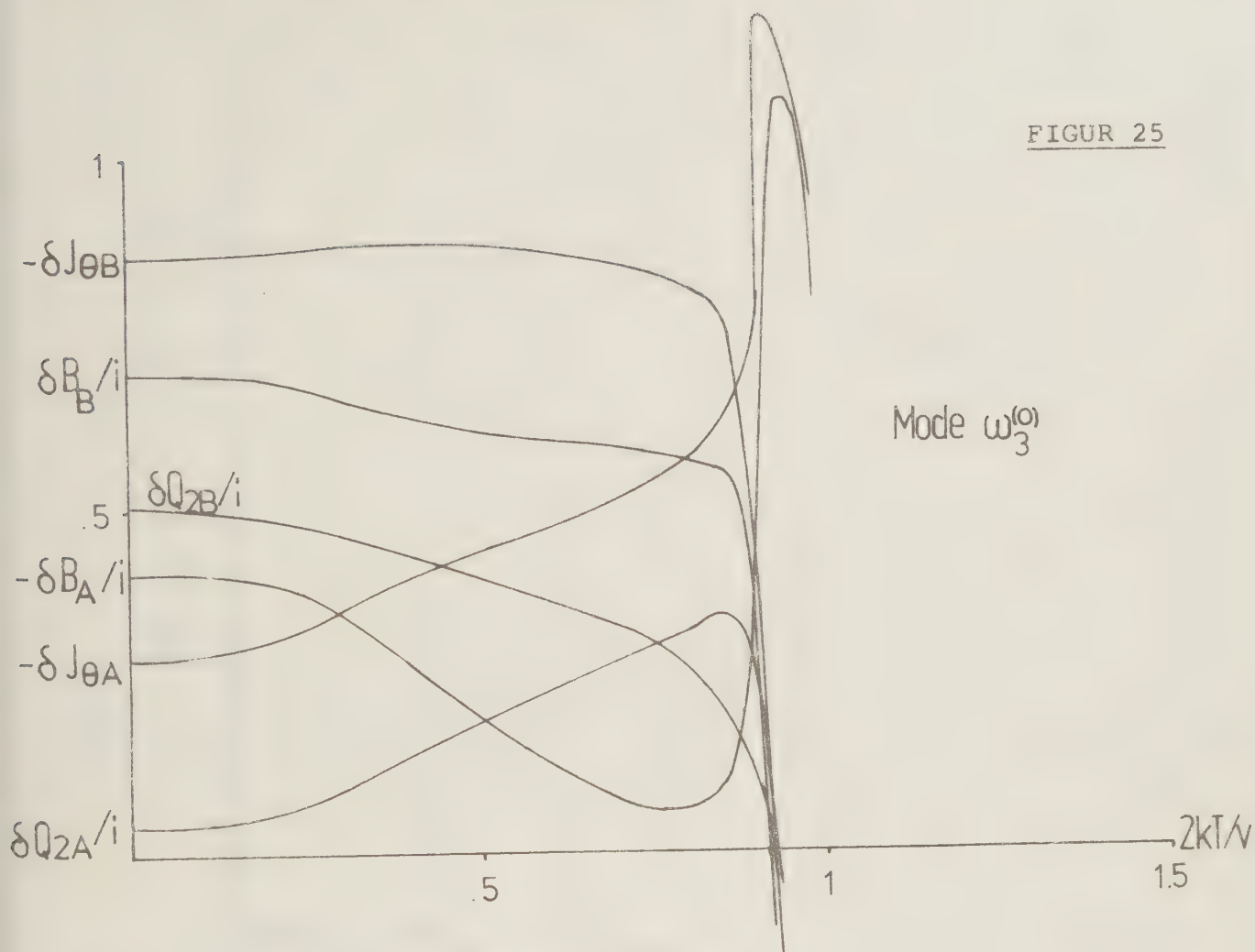
FIGUR 23



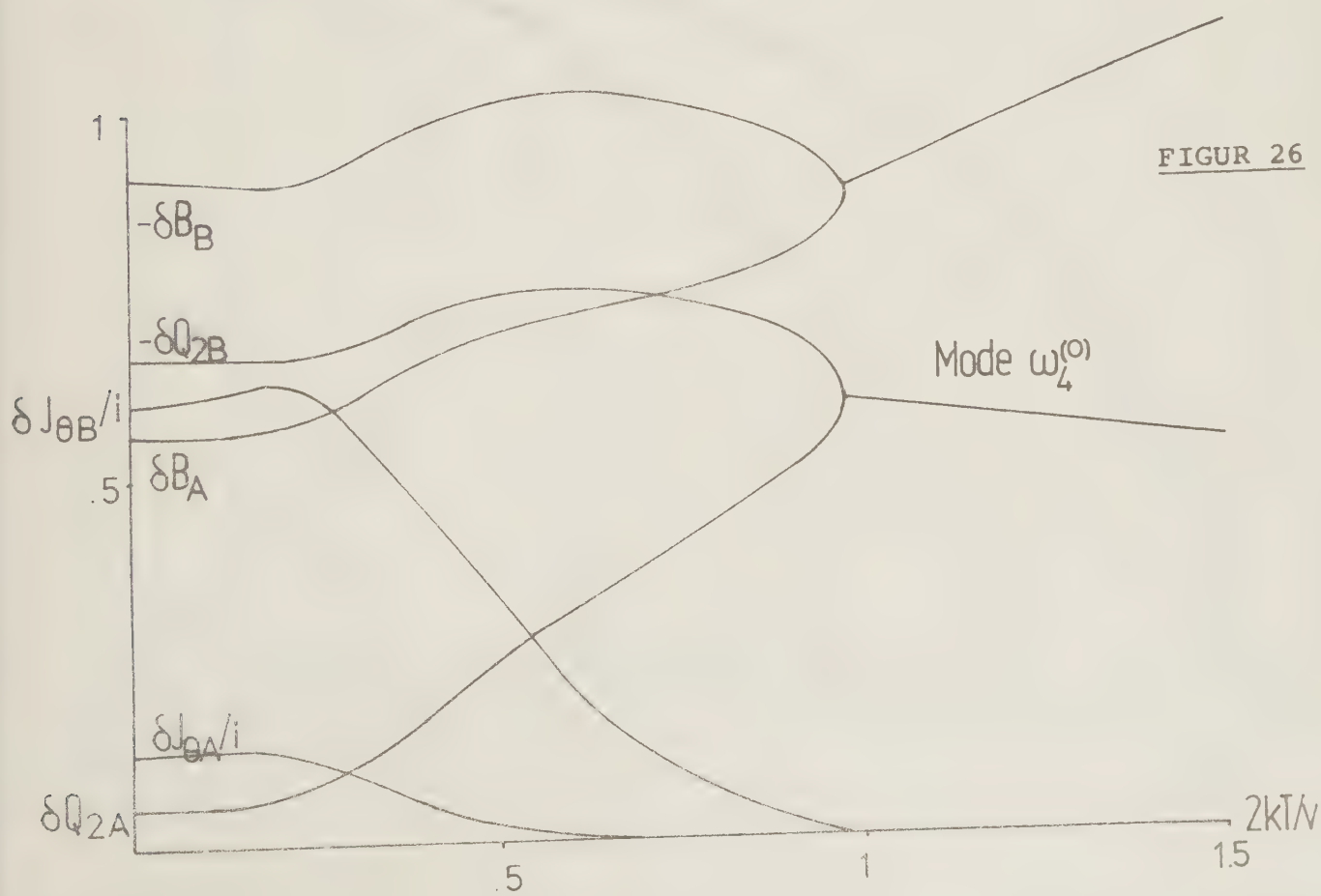
FIGUR 24



FIGUR 25



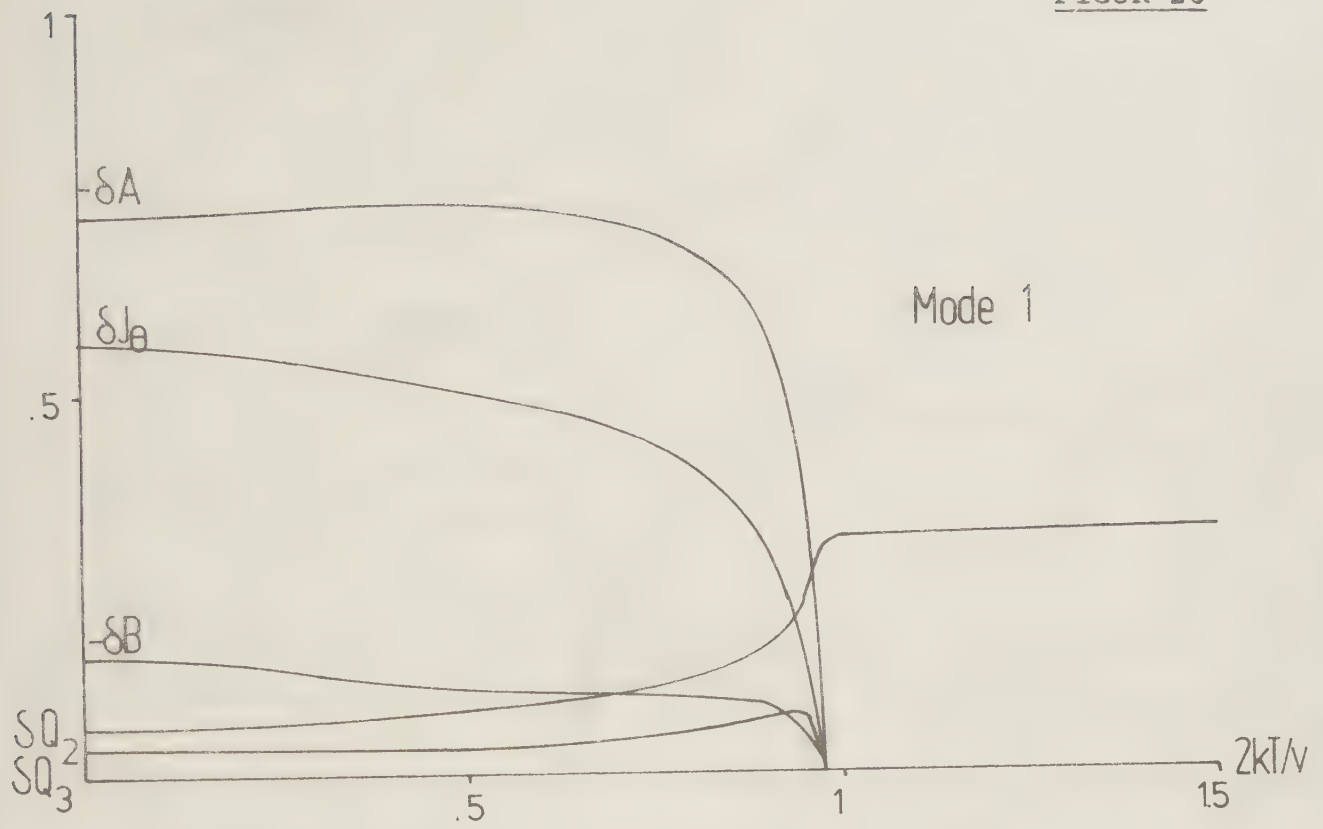
FIGUR 26



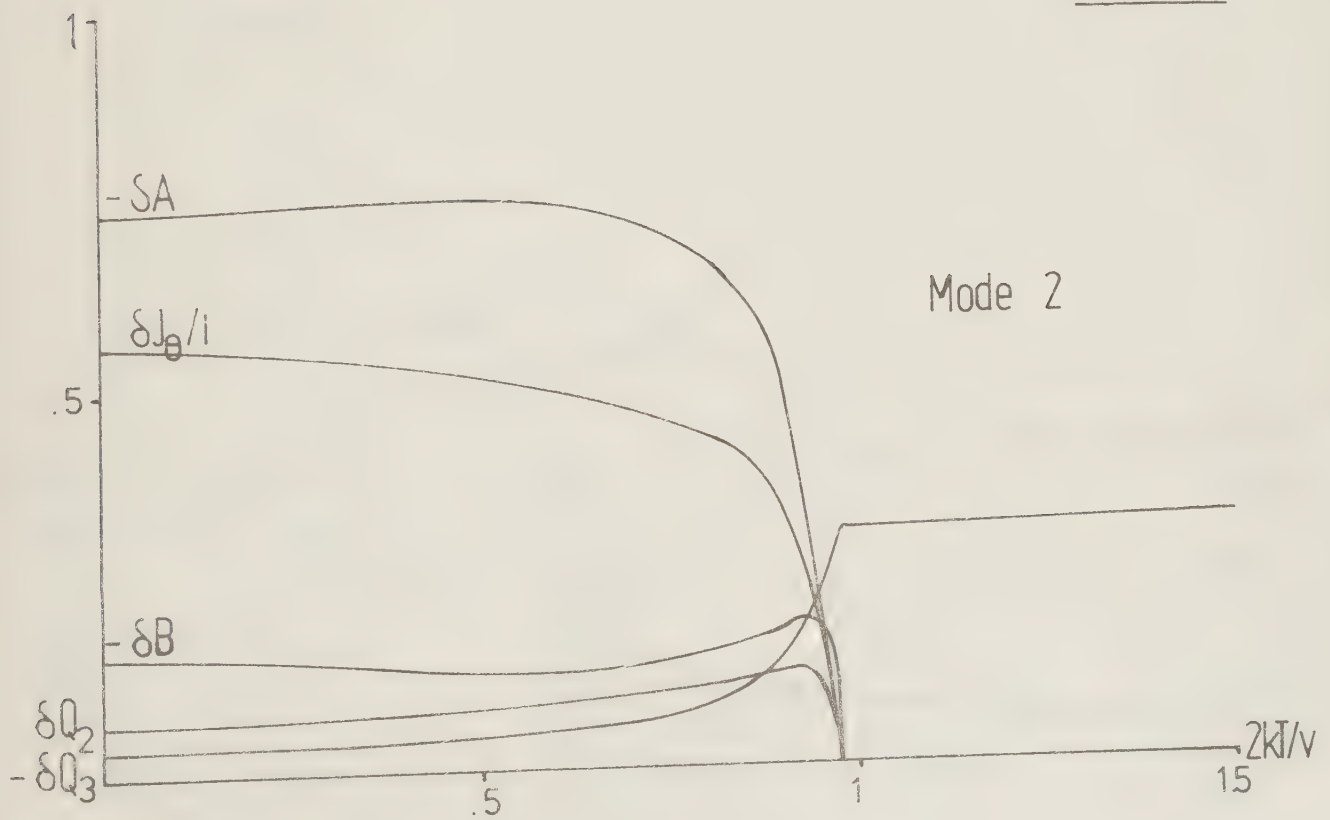
FIGUR 27



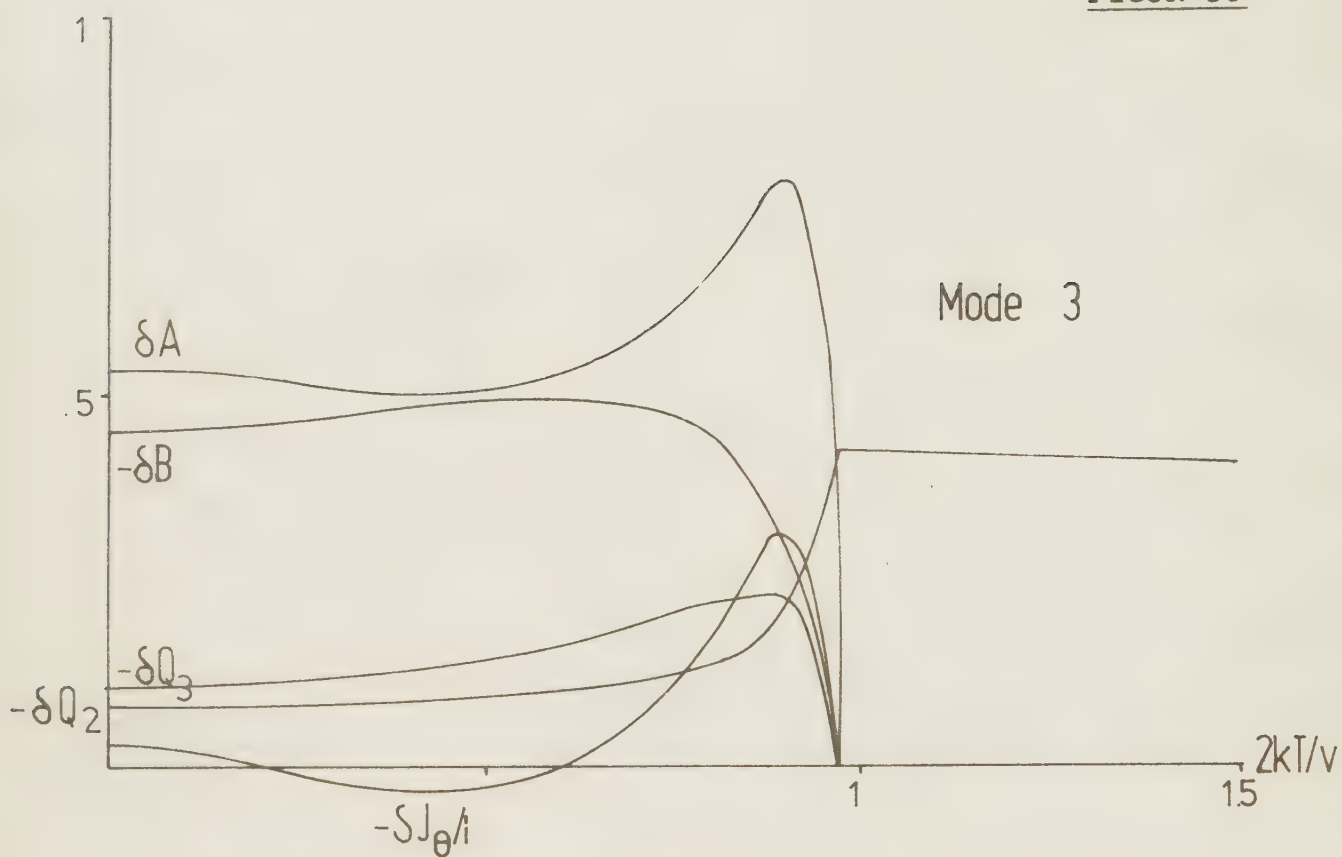
FIGUR 28



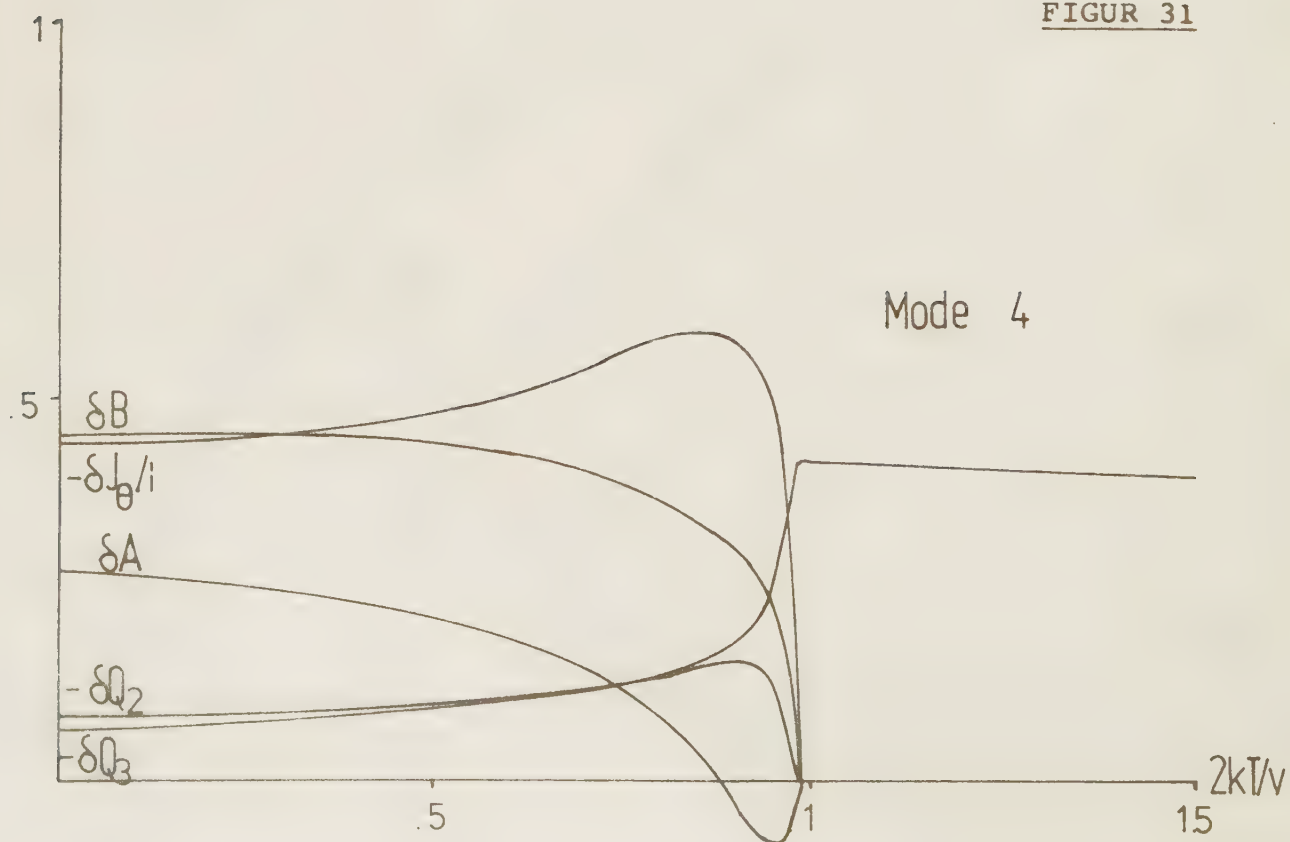
FIGUR 29



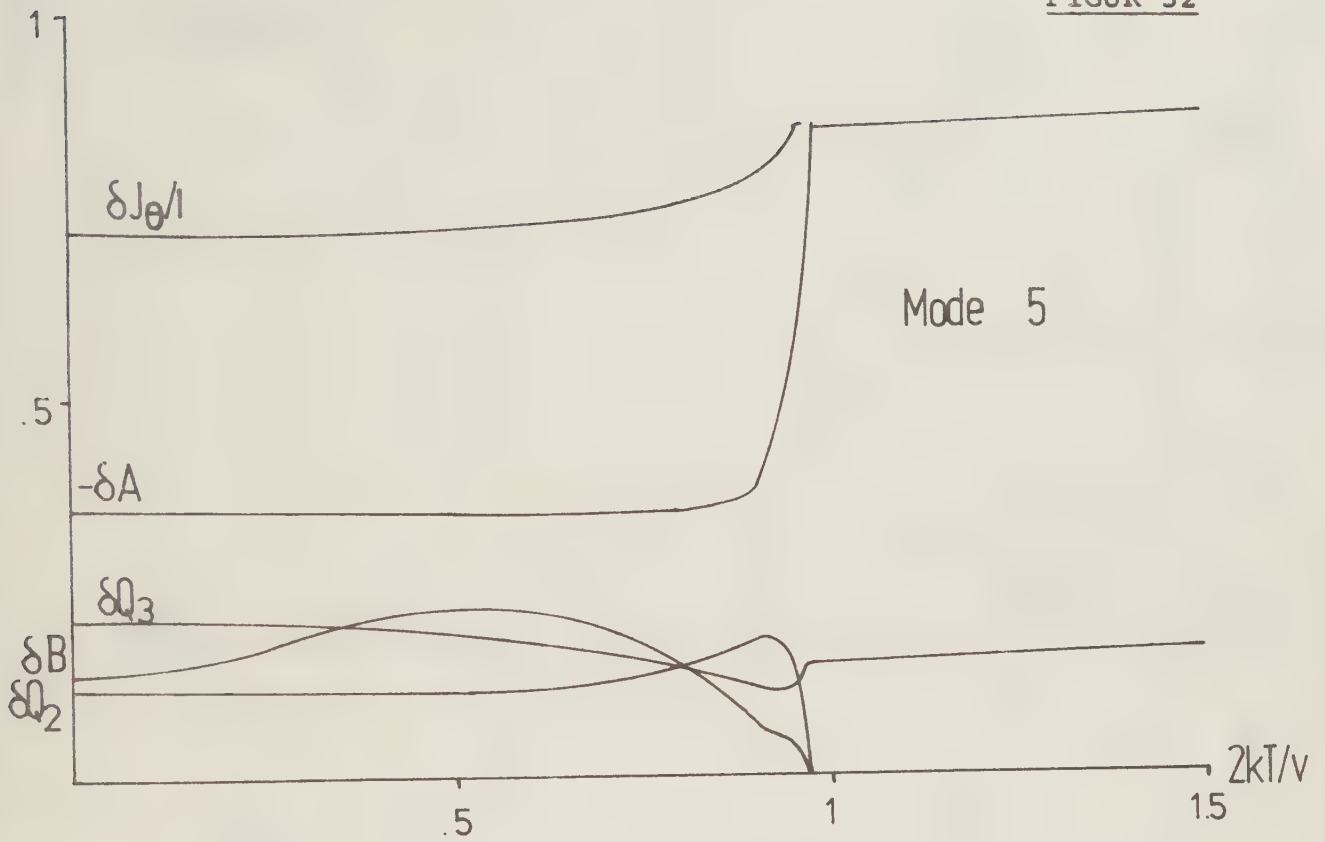
FIGUR 30



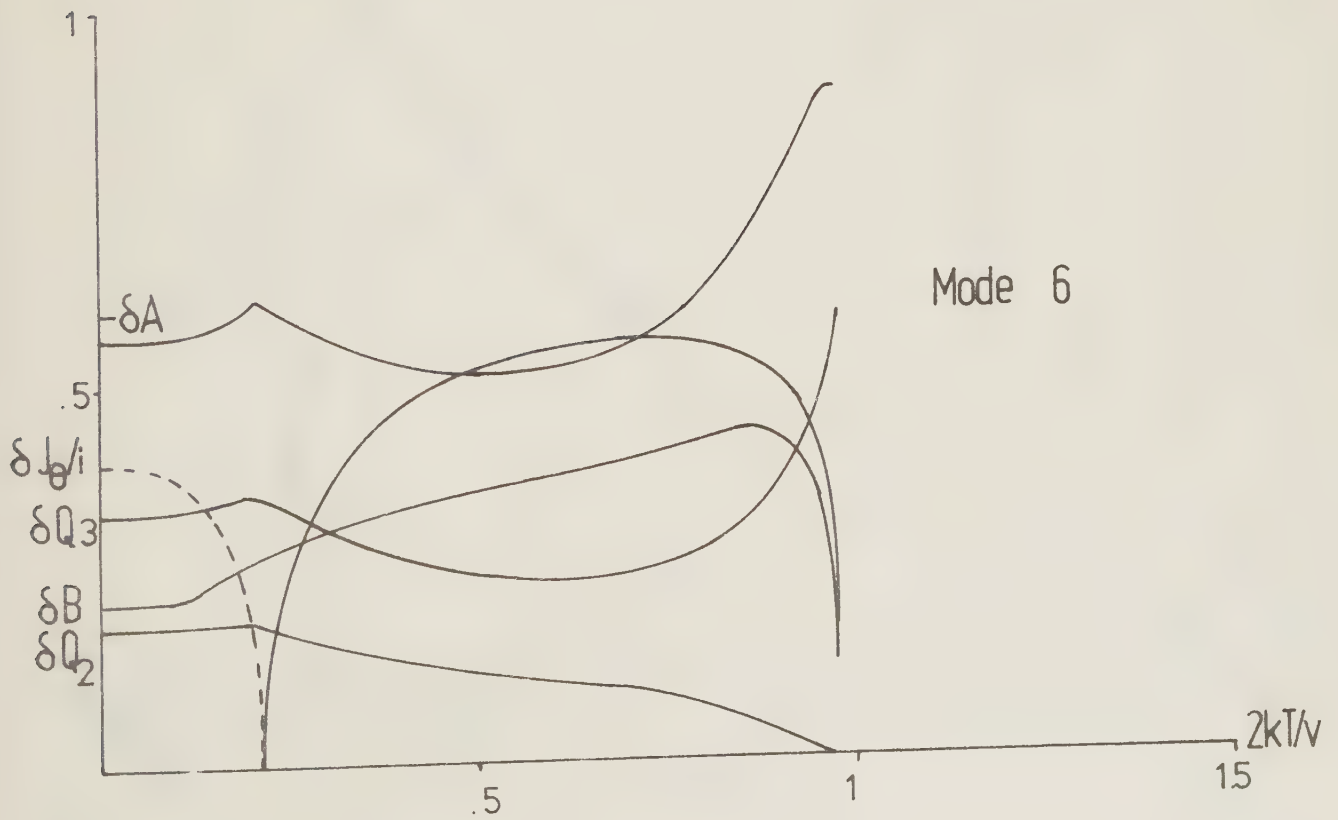
FIGUR 31

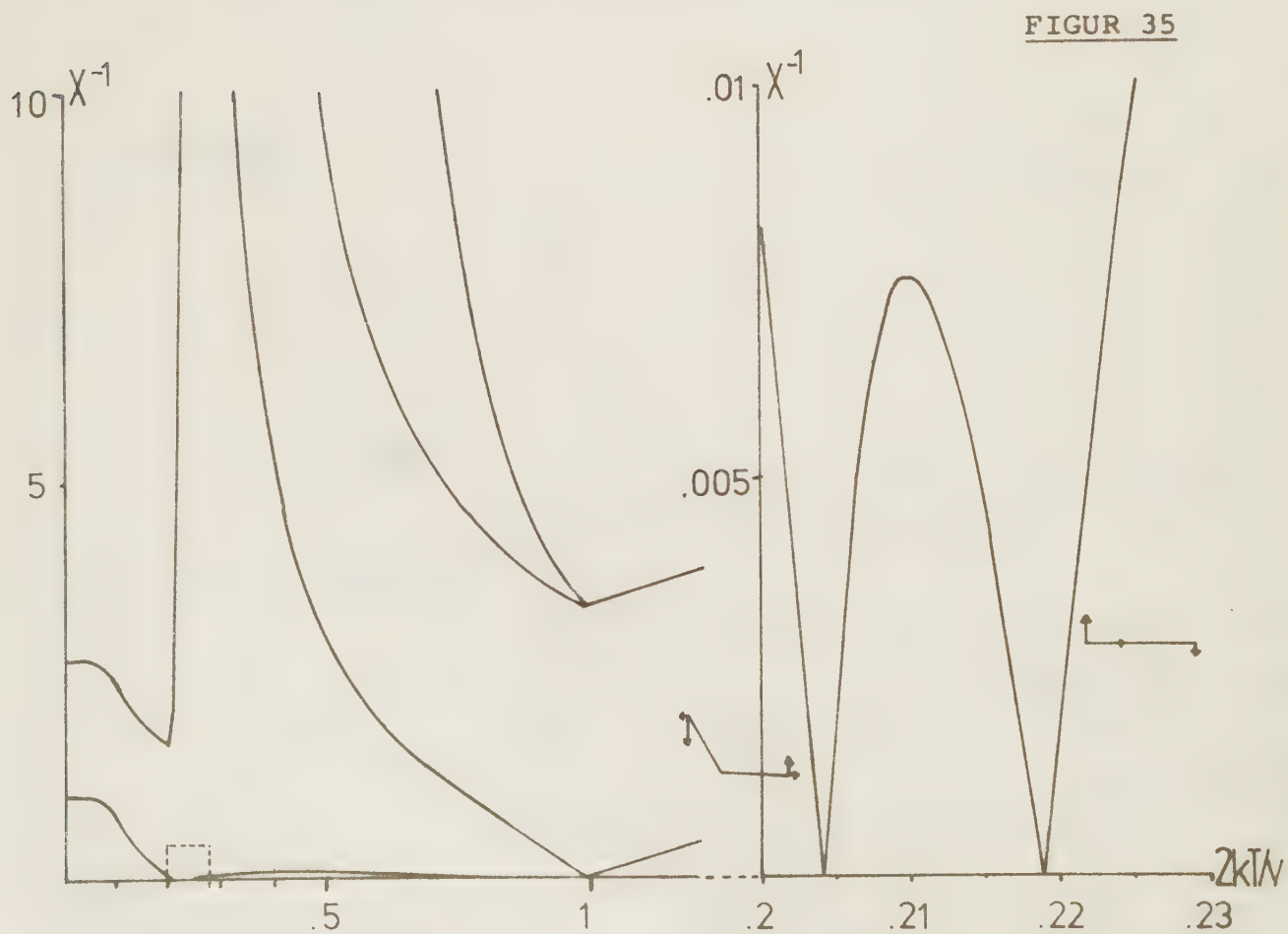
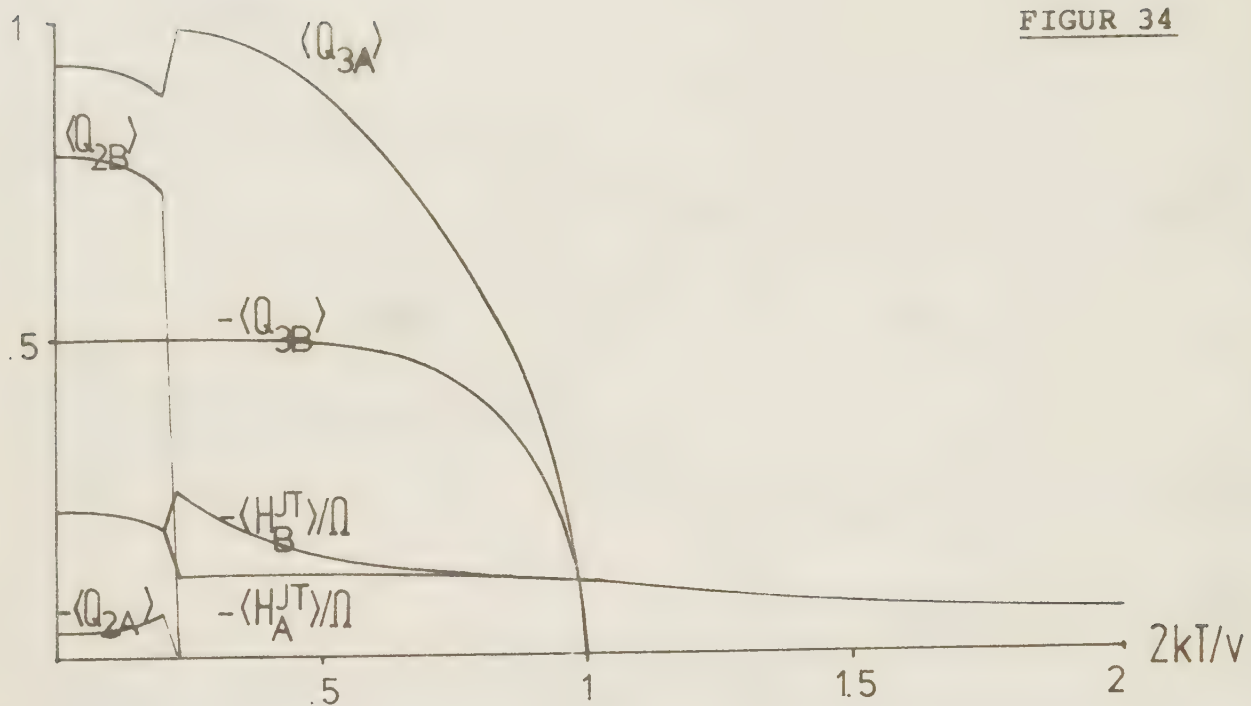


FIGUR 32

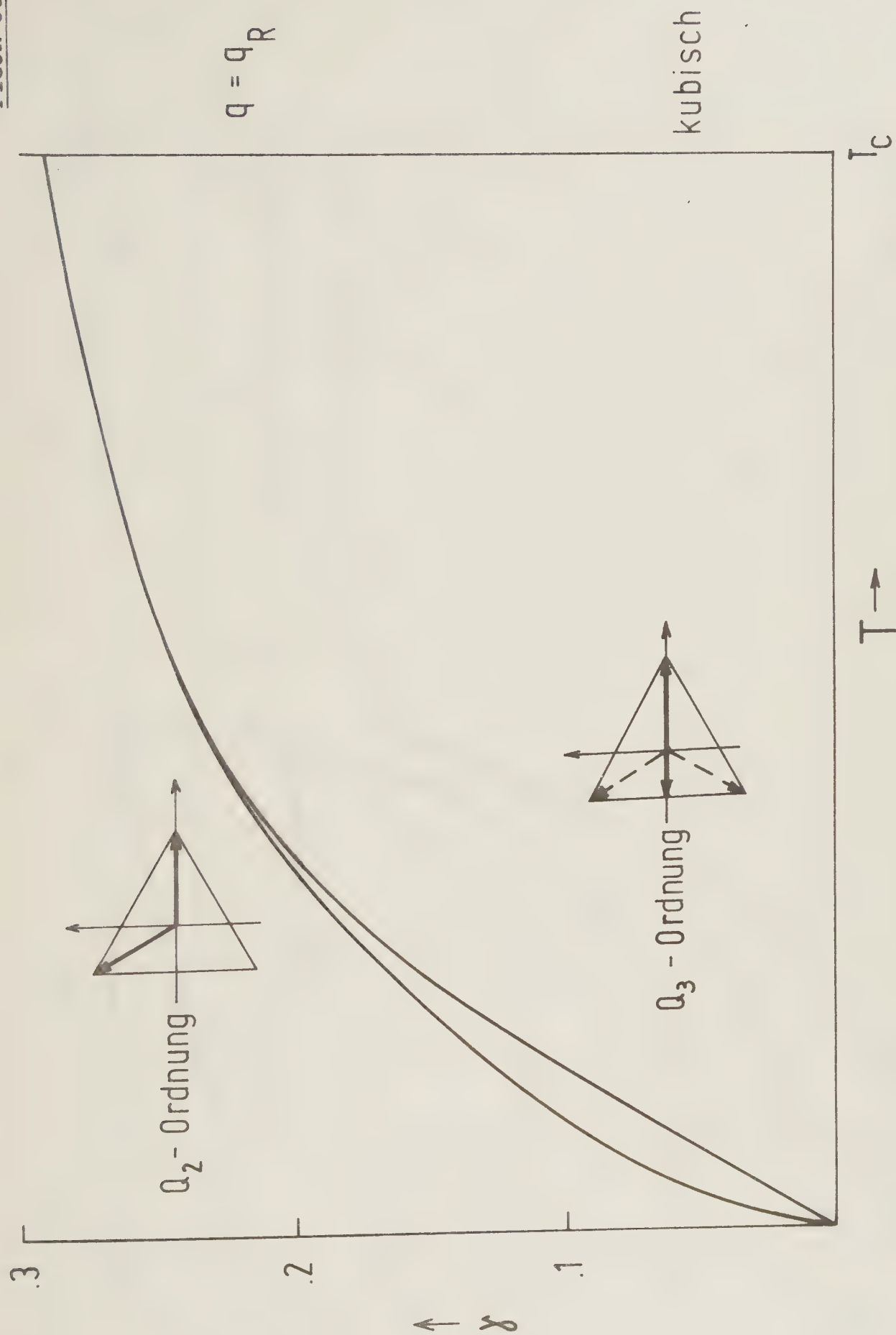


FIGUR 33

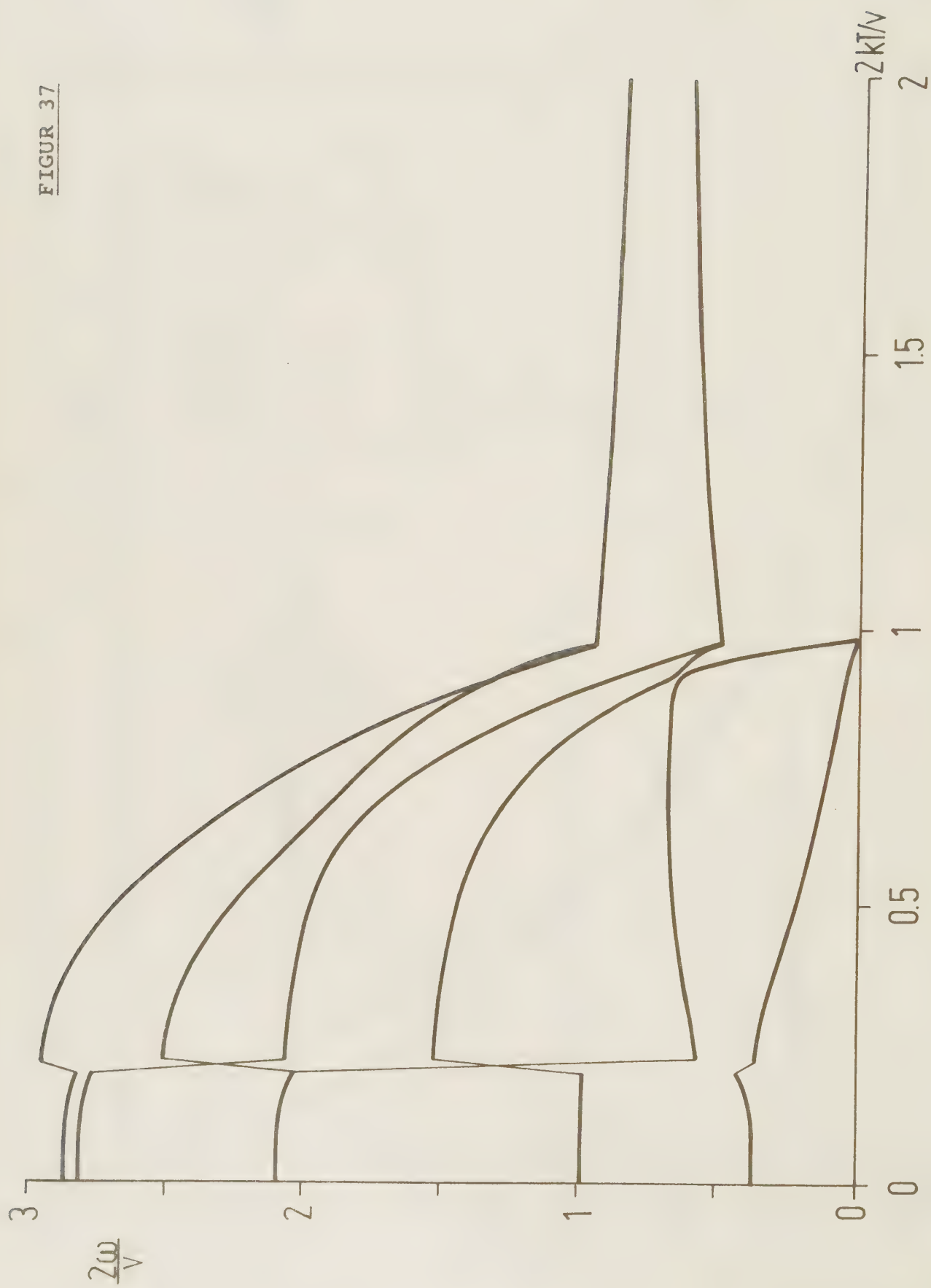




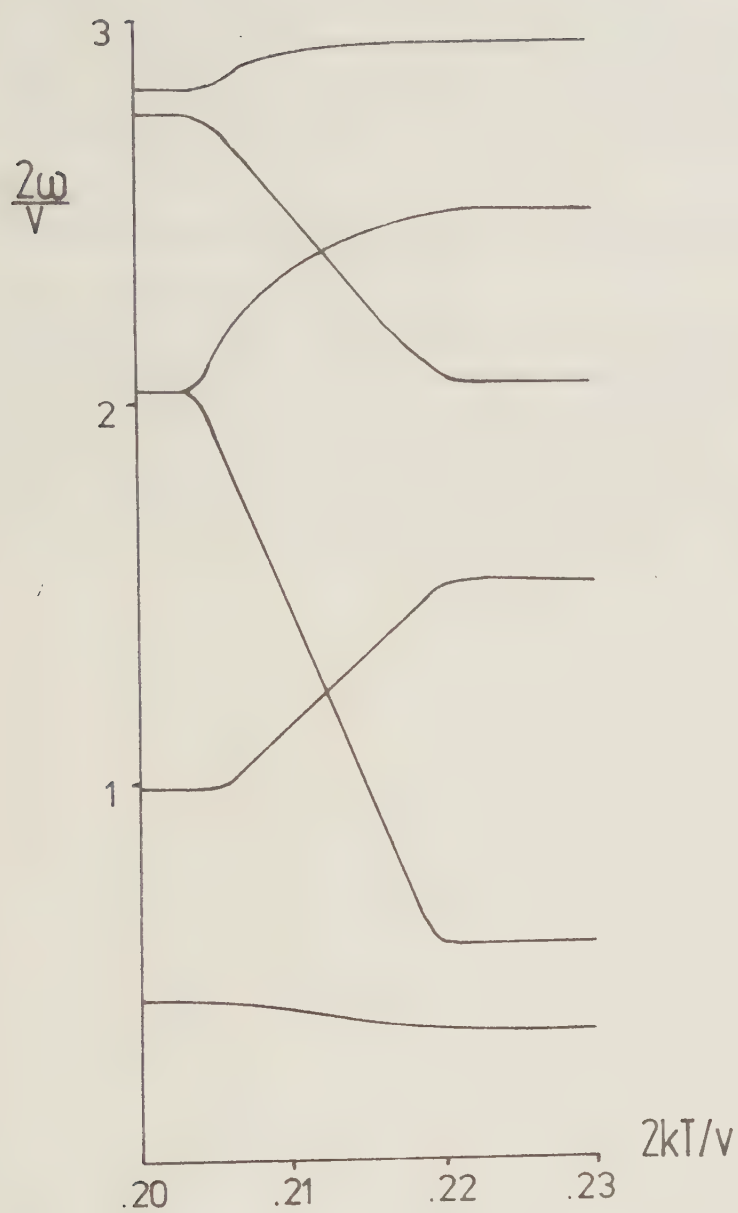
FIGUR 36



FIGUR 37



FIGUR 38



Am Schluss möchte ich Herrn Professor Dr. H. Thomas sehr herzlich danken für die Anregung zu diesem interessanten Thema, für sein stetes Interesse sowie für viele kritische Diskussionen und wertvolle Hinweise, die für den Fortgang der Arbeit sehr förderlich waren.

Grossen Dank schulde ich auch allen meinen Kollegen für zahlreiche Diskussionen.

Die numerischen Rechnungen wurden auf der Rechenanlage UNIVAC 1108 durchgeführt, wofür ich dem Zentralen Recheninstitut der Universität Frankfurt Dank sagen möchte.

Schliesslich sei der DFG für die Förderung im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 65 "Festkörperspektroskopie" gedankt.

LEBENS LAUF

27.10.1946	geboren in Bad Homburg v.d.H.
Ostern 1953	Einschulung in Bad Homburg
Ostern 1957	Eintritt in das Real-Gymnasium in Bad Homburg
11.2.1966	Ablegung der Reifeprüfung
22.4 1966	Beginn des Physik-Studiums an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt/Main
17.12.1970	Diplom-Hauptprüfung für Physik. Diplomarbeit angefertigt unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. P. Fulde
1.1.1971	Wissenschaftlicher Mitarbeiter von Herrn Prof. Dr. H. Thomas

Meine akademischen Lehrer waren:

Bilz, Dänzer, Franz, Fulde, Gebhardt, Haug, Hirst, Jelitto, Köthe, Kultze, Martienssen, Münster, Pilkuhn, Queisser, Süßmann, Thomas.

